

83

Timur Esemien

Untersuchungen zur technischen und wirtschaftlichen Optimierung der Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlamm

83

Timur Esemien

Untersuchungen zur technischen und wirtschaftlichen Optimierung der Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlamm

Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft
der Technischen Universität Braunschweig

ISSN 0934-9731

DOI 10.24355/dbbs.084-202103230742-0

Herausgeber:

Gesellschaft zur Förderung des Institutes
für Siedlungswasserwirtschaft an der
Technischen Universität Braunschweig e. V.

Braunschweig 2012



**Technische
Universität
Braunschweig**

Vorwort

Für das Wachstum von Pflanzen aber auch für die Lebenstätigkeit von Menschen und Tieren ist Phosphor als Nährstoff essentiell. Fachleute erwarten bereits für das Jahr 2050 basierend auf den heutigen Erkenntnissen eine geringere Phosphorförderung weltweit als die dann mögliche Nachfrage. Als Ursachen hierfür sind vor allem die gestiegene Anzahl von Lebewesen auf unserem Globus (im letzten Jahr wurde die 7-Milliarden-Grenze für die Menschheit überschritten), die geänderten Ernährungsgewohnheiten vor allem in Asien und die gestiegenen Anstrengungen bei der Produktion von Energiepflanzen anzusehen. Diese Tatsachen veranlassen uns, in vermehrtem Maße Abwasser und Klärschlamm nicht mehr nur als zu reinigende Medien zu betrachten, sondern als Ressource für Produkte anzusehen, die dann erneutem Nutzen und so dem natürlichen Stoffkreislauf wieder zugeführt werden können.

Der Chemiker Dr. Vesterager hat vor einigen Jahren das sogenannte Seaborne-Verfahren entwickelt, welches mit Hilfe unterschiedlicher Verfahrensstufen und unter Zuhilfenahme von Co-Substraten aus landwirtschaftlichen Quellen (Gülle) sowie Chemikalien (Säure, Lauge etc.) in der Lage sein soll, die im Abwasser respektive Klärschlamm enthaltenen düngewirksamen Komponenten (vor allem Stickstoff und Phosphor) als marktfähiges Produkt zurückzugewinnen und darüber hinaus schädliche Inhaltsstoffe (Schwermetalle) aus dem Stoffkreislauf fernzuhalten und auszuschleusen. Durch eine Verbrennung der restlichen Rückstände ist bei diesem Verfahren auch eine sichere Entsorgung von organischen Schadstoffen gewährleistet.

Aufbauend auf diesen Technologien haben die Bundesrepublik Deutschland sowie das Land Niedersachsen die Errichtung einer Anlage nach der Seaborne-Technologie am Standort Gifhorn unterstützt. Gleichzeitig wurden mit Inbetriebnahme der Anlage ein namhaftes Ingenieurbüro sowie die Universitäten Hannover und Braunschweig beauftragt, den Betrieb dieser Anlage zu begleiten und Hilfen für die betriebliche Optimierung zu geben. Das Ingenieurbüro beschränkte sich hierbei auf die Projektkoordination. Die Auswirkungen der Seaborne-Technologie auf die Abwasserreinigung wurden an der Leibniz Universität Hannover bearbeitet, die betriebliche Optimierung der Schlamm-schiene, also des eigentlichen Seaborne-Verfahrens war Aufgabe des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig.

Im Zusammenhang mit den genannten Arbeiten zur Inbetriebnahme und Optimierung der Seaborne-Anlage am Standort Gifhorn hat Herr Timur Esemien seine Erfahrungen mit dieser Technologie gesammelt. Weiterhin hat er zusätzlich Labor- und halbtechnische Versuche durchgeführt, um zu einer Optimierung einzelner Schritte der Seaborne-Technologie zu gelangen respektive aufzuzeigen, wo der Rahmen für die Nährstoffrückgewinnung noch weiter gespannt werden könnte. Er beschreibt knapp und präzise die naturwissenschaftlichen, technischen und gesellschaftlichen Randbedingungen des Nährstoffrecyclings, die Verfahrenstechnik der Seaborne-Anlage sowie Gründe und de-

ren Ursachen, die dazu geführt haben, dass sie nach kurzer Zeit anders als ursprünglich gedacht betrieben werden musste. Hier sind im Einzelnen vor allem die hohen Konzentrationen an Calcium, Magnesium und Eisen zu nennen sowie der sich negativ auswirkende niedrige pH-Wert in der Extraktion. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen beschreibt Herr Esemén den Aufbau, die Durchführung, sowie die Ergebnisse der von ihm durchgeführten Laborversuche. Aus diesen Versuchen leitet er die konkreten erforderlichen Maßnahmen zur Optimierung der großtechnischen Anlage ab. Zusätzlich führt er Versuche zur mikrobiellen Eisenreduktion und zur Möglichkeit des Einsatzes von Meerwasser als magnesiumhaltiges Betriebsmittel durch und zeigt anhand der Ergebnisse auf, dass hieraus weitere Handlungsoptionen für die Optimierung der untersuchten Seaborne-Technologie erwachsen.

Glücklicherweise war Herr Dipl.-Ing. Esemén in der Lage, die von ihm auf Grundlage seiner Laborversuche formulierten Optimierungsansätze auf der Schlammbehandlungsanlage Gifhorn großtechnisch umzusetzen. Die Ergebnisse dieser großtechnischen Versuche interpretiert Herr Esemén und zeigt auf, dass die von ihm prognostizierten vorteilhaften Änderungen tatsächlich eine Optimierung der Technik darstellen.

Ergänzend nimmt Herr Esemén eine ökonomische Bewertung von sechs Verfahrensoptionen vor wobei er sachgerecht auf Grundlage der LAWA Leitlinien zur Durchführung von Kostenvergleichsrechnungen, Investitions-, Betriebs- und Gesamtkosten auf Grundlage derzeitig üblicher Marktpreise abschätzt. Am Ende kann er aufzeigen, dass unabhängig von den tatsächlichen Absatzmöglichkeiten für phosphathaltige Recyclingprodukte einen Gestehungspreis um die 100,- Euro pro Tonne real erreicht werden könnte. Bei dieser Betrachtung berücksichtigt Herr Esemén auch die Kostenauswirkungen auf den Betrieb der vorhandenen Kläranlage.

Insgesamt hat Herr Esemén viele Aspekte aufgezeigt, die sowohl für die weitere wissenschaftliche Bearbeitung des Themas als auch für Praktiker, die bereits heute derartige Anlagen realisieren, von großem Interesse sind.

Abschließend möchte ich den oben genannten Projektbeteiligten für ihre fachliche, organisatorische und finanzielle Unterstützung danken.

Braunschweig im Juli 2012

Prof. Dr.-Ing. Norbert Dichtl

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Nährstoffrückgewinnung aus kommunalen Klärschlämmen. Grundlage der durchgeführten Untersuchungen bilden die Erkenntnisse aus dem langjährigen Betrieb einer großtechnischen Anlage zur Phosphor- und Stickstoffrückgewinnung aus Faulschlamm. Die wissenschaftlich-technisch untersuchte Anlage stellt weltweit eine der wenigen großtechnischen Umsetzungen zur Nährstoffrückgewinnung dar und wird auf der Kläranlage Gifhorn unter dem Namen *Seaborne* betrieben. Die Anlagentechnik basiert auf einer Nährstoffrücklösung mittels chemischer Extraktion und anschließender Nährstoffrückgewinnung mittels MAP-Fällung sowie Ammoniakstrippung. Neben großtechnischen Untersuchungen wurden in betriebsbegleitenden Laborversuchen verschiedene Verfahrenstechniken zur technischen und wirtschaftlichen Anlagenoptimierung untersucht. Festgestellt wurde u. a., dass die hohe gelöste Eisenkonzentration, die durch die Ansäuerung des Schlammes hervorgerufen wurde, den Anlagenbetrieb negativ beeinträchtigte. Daher wurden Verfahrenstechniken untersucht, die zur gezielten Ausschleusung von Eisenionen während der Nährstoffremobilisierung eingesetzt werden können. Durch die untersuchte sulfidische Eisenfixierung in der Extraktionsstufe gelang es, 90 % des Eisens, welches während der Ansäuerung zurückgelöst wurde, erneut in die Feststoffe einzubinden. Die im Labormaßstab entwickelte sulfidische Eisenfixierung wurde schließlich auf die Seaborne-Anlage übertragen und in einer mehrwöchigen Intensivmessphase großtechnisch untersucht. Insgesamt konnte durch die Optimierungsmaßnahme ein eisenfreies Fällprodukt erzeugt und die Phosphorrecyclingquote von 35 auf 50 % erhöht werden. Gleichzeitig konnte eine fast vollständige Rückgewinnung der gelösten Calciumionen erreicht und die Ammoniakstrippung erneut in Betrieb genommen werden, welche vor Umsetzung der Optimierungsmaßnahme durch Calciumcarbonatablagerungen in sehr kurzen Zeitintervallen regelmäßig verblockt war. Desweiteren wurden die einzelnen Verfahrensstufen der Anlage in Laborversuchen nachgestellt und systematisch untersucht, um die eingesetzte Verfahrenstechnik für unterschiedliche Betriebsparameter und weitere Verfahrensvarianten zu analysieren und die jeweils zugehörige Betriebsmittelverbräuche zu ermitteln.

Im Rahmen der Untersuchungen zur wirtschaftlichen Verfahrensoptimierung wurden alternativ zu der chemischen Extraktion zwei weitere Verfahrenstechniken untersucht, die durch biologische bzw. mechanisch-thermische Rücklöseprozesse zu einer Minderung des Säure- bzw. Laugeeinsatzes führen sollten. Die untersuchte Phosphatremobilisierung infolge mikrobieller Eisenreduktion (mittels externer Kohlenstoffquellen und einer 48stündigen anaeroben Inkubation bei 38 °C) führte zu einer 70%igen Phosphorrücklösung aus Überschussschlämmen. Bei einem Verzicht auf den Einsatz einer externen Kohlenstoffquelle lag die maximal erreichbare Rücklöserate bei 60 %. Bei Versuchen im halbtechnischen Maßstab konnte durch eine Thermodruckhydrolyse bei Überschussschlämmen mit vermehrter biologischer Phosphorelimination eine Phosphorrücklöserate von 40 % erreicht werden. Bei Schlämmen mit erhöhtem Anteil chemisch eliminierten

Phosphors hingegen wurde infolge einer Thermodruckhydrolyse keine nennenswerte Rücklösung erzielt.

Da nicht nur die Rücklösung der Nährstoffe, sondern auch deren Rückgewinnung mit einem Chemikalieneinsatz verbunden ist, wurden für diesen Prozess ebenfalls Verfahrenstechniken untersucht, die zu einer Verringerung des Betriebsmitteleinsatzes führen sollten. In Laborversuchen konnte nachgewiesen werden, dass herkömmliche Fällmittel vollständig durch Meerwasser (als alternative Magnesiumquelle) ersetzt werden können. In weiteren Untersuchungen konnte belegt werden, dass durch eine gezielte Kohlendioxidstrippung aus dem eingesetzten Prozessstrom bis zu 30 % der erforderlichen Laugemenge eingespart werden kann.

Nach Abschluss der technischen Untersuchungen wurde auf die Einsatz- und Kombinationsmöglichkeiten der betrachteten Verfahren und deren Kosten näher eingegangen. Die einzelnen Prozessstufen, die auf ihre technische Umsetzbarkeit überprüft wurden, wurden zu unterschiedlichen Verfahrensvarianten zusammengestellt und jeweils Wirtschaftlichkeitsanalysen unterzogen. Im Rahmen eines Fallbeispiels wurden mehrere Szenarien definiert, in denen die untersuchten Verfahrenstechniken jeweils unterschiedlich kombiniert wurden. In jedem Szenario wurden die Investitions- und Betriebskosten der entsprechenden Verfahrenskombination aufgeschlüsselt. Für jedes Szenario wurden die zugehörigen Produktionskosten ermittelt und die untersuchten alternativen Verfahrenstechniken wirtschaftlich vergleichend bewertet.

Abstract

The research work presented here discusses recycling of nutrients from municipal sewage sludge. Based on operational experiences gained from a full-scale nutrient recycling plant implemented at the WWTP Gifhorn, Germany, technical and economical requirements for nutrient recovery from sewage sludge were investigated. The so-called Seaborne plant in Gifhorn is one of the few full-scale plants existing throughout the world for nutrient recovery from digested sludge. The Seaborne technology consists of an acidic nutrient extraction unit and nutrient recovery units combining struvite precipitation and ammonia stripping. Full-scale investigations on nutrient recovery were accompanied by lab scale experiments, which were conducted to determine technical and economical optimization potentials of the installed technology.

Since it had been observed that unexpectedly high remobilization rates of iron due to acidic sludge extraction caused negative operational impacts, various lab-scale experiments were conducted, in order to find a method to immobilize and bind the dissolved iron ions during acidification. Using simultaneous iron sulfide precipitation, about 90 % of dissolved iron ions could be immobilized successfully and removed from the liquid phase within the extraction process. The knowledge gained from lab- scale experiments was transferred to the full-scale plant leading to plant modifications which improved plant performance significantly. Total phosphorus recovery rate for example could be increased from 35 to 50 %. Prior to the modification of the plant, the ammonia stripping unit had regularly been blocked on account of uncontrolled calcium carbonate precipitation caused by a high pH value. Due to the removal of dissolved iron ions, the calcium recovery rate during nutrient precipitation increased considerably, thus decreasing the dissolved calcium concentration in the process stream and allowing a safe operation of the ammonia stripping unit. The absence of iron ions also improved the quality of the precipitation product.

In order to decrease the acid and base consumption, two alternative nutrient remobilization processes, based on biological or mechanical extraction processes instead of a chemical remobilization, were investigated. Experiments targeting a biological redissolution of phosphorus from iron(III)phosphates by the microbial reduction of iron(III) to iron (II) were conducted. Remobilization degrees up to 70 % were achieved under anaerobic conditions at 38 °C by using sucrose as external carbon source. 60 % of total phosphorus could be remobilized by the investigated method without adding an external carbon source.

Half-scale experiments with thermal hydrolysis of waste activated sludge, taken from a WWTP using advanced biological phosphorus removal, showed remobilization rates up to 40 %. Remobilization rates from waste activated sludge containing a high fraction of chemically bound phosphorus (iron phosphate), however, were only marginal.

Since not only the extraction but also the recovery of nutrients led to a high consump-

tion of chemicals, experiments targeting a decrease of chemical consumption during nutrient precipitation were conducted as well. Lab scale experiments showed that commonly used precipitants, such as magnesium oxide, could be replaced by sea water, which contains high amounts of dissolved magnesium and calcium ions. Experiments also showed that stripping of carbon dioxide from the process stream prior to precipitation, reduced base consumption for pH adjustment up to 30 %.

In addition to technical investigations possible applications and combinations of the investigated processes were discussed and economic analyses were conducted for all considered processes. Within a case study, various scenarios were defined each consisting of a different combination of investigated process steps. Investment and operation costs required for the production of an agricultural fertilizer were calculated for each scenario. The calculated production costs were used to compare different process variations and for the economic evaluation of investigated process steps.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen | 4 |
| 2.1 | Ressourcenökonomische Bedeutung des Phosphors | 4 |
| 2.2 | Phosphor im Klärschlamm als Nährstoff | 5 |
| 2.3 | Nährstoffrecycling im Abwassersektor | 5 |
| 2.3.1 | Nährstoffremobilisierung | 9 |
| 2.3.1.1 | Polyphosphathydrolyse | 10 |
| 2.3.1.2 | Mikrobielle Eisenreduktion | 12 |
| 2.3.1.3 | Mechanischer Klärschlammaufschluss | 14 |
| 2.3.1.4 | Chemischer Klärschlammaufschluss..... | 16 |
| 2.3.2 | Nährstoffrückgewinnung | 20 |
| 2.3.2.1 | Fällung und Kristallisation | 21 |
| 2.3.2.2 | Ionenaustauscher..... | 24 |
| 2.3.2.3 | Magnetseparation..... | 26 |
| 2.3.2.4 | Nanofiltration | 27 |
| 2.3.2.5 | Solventextraktion..... | 27 |
| 2.3.2.6 | Adsorption | 28 |
| 2.3.3 | Direkte Verwertung thermisch vorbehandelter Schlämme | 29 |
| 2.3.3.1 | Verwendung von Klärschlammasche in der Phosphorindustrie..... | 29 |
| 2.3.3.2 | Verwendung von Klärschlammasche in der Landwirtschaft | 31 |
| 2.3.4 | Schadstoffe und Störionen in der Nährstoffrückgewinnung | 32 |
| 2.3.5 | Zusammenfassung der Nährstoffrecycling-Technologien | 34 |
| 3 | Zielsetzung der Arbeit | 39 |
| 4 | Großtechnische Nährstoffrückgewinnung aus Faulschlamm | 44 |
| 4.1 | Eingesetzte Verfahrenstechnik | 45 |
| 4.2 | Beschreibung des Anlagenbetriebs und der durchgeführten Veränderungen | 46 |
| 4.2.1 | Ansäuerung und Entwässerung des Faulschlammes | 46 |
| 4.2.2 | Auftreten von Calcium und Magnesiumionen | 48 |
| 4.2.3 | Fest/Flüssig-Trennung in der Schwermetallfällungsstufe..... | 50 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 4.2.4 | Auftreten von Eisenionen | 51 |
| 4.2.5 | Zusammenfassung..... | 52 |
| 4.3 | Betrieb bei angepasster Verfahrensweise..... | 53 |
| 4.4 | Analyse des erzeugten Fällprodukts | 58 |
| 5 | Laborversuche zur Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlämmen | 61 |
| 5.1 | Chemische Nährstoffrücklösung unter gezielt anaeroben Bedingungen..... | 61 |
| 5.1.1 | Vergleich unterschiedlicher Faulschlämme | 61 |
| 5.1.2 | Phosphorrücklösung | 65 |
| 5.1.3 | Rücklöseverhalten von Stickstoff, Metallen und Schwermetallen | 67 |
| 5.1.4 | Säureverbrauch | 70 |
| 5.1.5 | Fazit der Versuche | 71 |
| 5.2 | Fixierung der Eisenionen während der Extraktion..... | 71 |
| 5.2.1 | Eisenfixierung mittels Wasserstoffperoxid..... | 72 |
| 5.2.2 | Sulfidische Eisenfixierung | 75 |
| 5.2.2.1 | Material und Methoden..... | 76 |
| 5.2.2.2 | V Versuchsergebnisse | 76 |
| 5.3 | Phosphorrücklösung aus Überschussschlämmen mittels mikrobieller Eisenreduktion | 83 |
| 5.3.1 | Material und Methoden | 84 |
| 5.3.1.1 | Verwendete Schlämme und eingesetzte Substrate | 84 |
| 5.3.1.2 | Versuchsaufbau..... | 84 |
| 5.3.2 | Ergebnisse | 85 |
| 5.3.2.1 | Vorversuch zur Bestimmung der reinen Bio-P-Rücklösung | 85 |
| 5.3.2.2 | Identifizierung geeigneter Substrate für eisenreduzierende Bakterien | 86 |
| 5.3.2.3 | Untersuchung der Rücklösung aus Überschussschlämmen ohne Bio-P-Anteil. | 100 |
| 5.3.2.4 | Untersuchung des Temperatureinflusses..... | 103 |
| 5.3.3 | Zusammenfassung der Untersuchungen | 104 |
| 5.4 | Phosphorrücklösung infolge einer Thermodruckhydrolyse (TDH)..... | 105 |
| 5.4.1 | Material und Methoden | 106 |
| 5.4.1.1 | Versuchsanlage zur Thermodruckhydrolyse..... | 106 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 5.4.1.2 | Versuchsanlage zur anaeroben Faulung | 107 |
| 5.4.1.3 | Verwendete Schlämme und Substratzusammensetzung | 107 |
| 5.4.2 | Ergebnisse | 109 |
| 5.4.2.1 | Aufschluss des ÜSS einer Anlage mit chemischer Phosphorelimination | 109 |
| 5.4.2.2 | Aufschluss des ÜSS einer Anlage mit vermehrter biologischer Phosphorelimination | 111 |
| 5.4.3 | Fazit der Versuche zur Phosphorrücklösung durch Thermodruckhydrolyse | 114 |
| 5.5 | Verringerung des Betriebsmitteleinsatzes bei der Nährstoffrückgewinnung | 116 |
| 5.5.1 | MAP-Fällung mittels Meerwasser als alternative Magnesiumquelle | 116 |
| 5.5.1.1 | Material und Methoden | 116 |
| 5.5.1.2 | Ergebnisse | 118 |
| 5.5.2 | Kohlendioxidstrippung zur Verringerung des Laugeeinsatzes | 121 |
| 5.6 | Zusammenfassung der Laboruntersuchungen zur Nährstoffrückgewinnung | 125 |
| 6 | Großtechnische Umsetzung der Optimierungsmaßnahme | 128 |
| 6.1 | Probetrieb zur simultanen Eisenfixierung während der Extraktion | 129 |
| 6.2 | Dauerbetrieb und Intensivmessphase der modifizierten Verfahrenstechnik | 132 |
| 6.2.1 | Modifizierte Verfahrensweise | 133 |
| 6.2.2 | Ergebnisse der Intensivmessphase | 134 |
| 6.2.2.1 | Betriebsparameter und Chemikalienverbräuche | 134 |
| 6.2.2.2 | Bewertung der Verfahrensweise | 136 |
| 7 | Ökonomische Bewertung der untersuchten Verfahrensvarianten | 147 |
| 7.1 | Kostenangaben | 147 |
| 7.2 | Definition des Fallbeispiels | 149 |
| 7.3 | Szenarien und Kostenkalkulationen | 150 |
| 7.3.1 | Szenario 1: Chemische Extraktion des Faulschlamms und anschließende Nährstoffrückgewinnung | 151 |
| 7.3.1.1 | Szenario 1a: Simultane Eisenfixierung während der chemischen Extraktion und anschließende Nährstofffällung | 151 |
| 7.3.1.2 | Szenario 1b: Simultane Eisenfixierung während der chemischen Extraktion und anschließende Nährstoffkristallisation | 158 |
| 7.3.1.3 | Szenario 1c: Chemische Extraktion ohne Eisenfixierung und anschließende | |

| | | |
|---------|---|-----|
| | Nährstoffkristallisation | 161 |
| 7.3.1.4 | Szenario 1d: Chemische Extraktion ohne Eisenfixierung und anschließende Nährstoffkristallisation mit Meerwasser | 163 |
| 7.3.2 | Szenario 2: Biologische Phosphorrücklösung mittels mikrobieller Eisenreduktion und anschließende Nährstoffkristallisation | 164 |
| 7.3.3 | Szenario 3: Phosphorrücklösung mittels Thermodruckhydrolyse und anschließende Nährstoffkristallisation | 169 |
| 7.4 | Zusammenfassende Bewertung der Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen | 173 |
| 8 | Zusammenfassung | 179 |
| 9 | Literatur | 185 |
| 10 | Abbildungsverzeichnis | 195 |
| 11 | Tabellenverzeichnis | 199 |

1 Einleitung

Stickstoff und Phosphor werden in der kommunalen Abwasserwirtschaft als Gewässer beeinträchtigende Stoffe betrachtet, da sie ursächlich an Eutrophierungsprozessen beteiligt sind. Demzufolge kommen bei der modernen Abwasserbehandlung unterschiedliche physikalische, chemische und biologische Verfahren zum Einsatz, die primär eine systematische Elimination dieser Stoffe zum Ziel haben. Dabei werden in der Regel die Wertstoffpotenziale des Stickstoffs und des Phosphors außer Acht gelassen.

Aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung und des damit verbundenen, landwirtschaftlichen Nährstoffbedarfs gewinnen Recyclingverfahren jedoch im Abwassersektor zunehmend an Bedeutung. Weitere Gründe hierfür sind die knapper werdenden geologischen Phosphatlagerstätten und die Abnahme der Qualität des bergbaulich gewonnenen Rohphosphats. Stickstoff steht zwar atmosphärisch unendlich zur Verfügung, doch aufgrund der energieintensiven Umwandlung des Luftstickstoffs in verwertbare Produkte und der steigenden Energiepreise sind langfristig höhere Produktionskosten unvermeidlich. Es besteht kaum ein Zweifel, dass die Nährstoffrückgewinnung aus Abwässern und Klärschlämmen aufgrund der Unverzichtbarkeit der Ressourcen Phosphor und Stickstoff als essentielle Pflanzennährstoffe langfristig zwingend erforderlich sein wird.

Grundsätzlich kommen für eine nachhaltige Nährstoffrecyclingstrategie im Abwassersektor zwei Szenarien in Frage:

1. Ersatz der konventionellen Technik durch neue Sanitärtechnologie
2. Implementierung von Recyclingtechnologien in bestehende Anlagenstrukturen

Beide Strategien befinden sich noch im Entwicklungsstadium. Im Bereich des Nährstoffrecyclings aus Abwässern sind bisher weltweit nur vereinzelte, großtechnische Umsetzungen erfolgt. Die Gründe hierfür liegen, neben der technischen Umsetzbarkeit der entwickelten Verfahren und Konzepte, insbesondere in der Kostenfrage. Neue Konzepte umzusetzen während bestehende Anlagen ihre Aufgaben hinsichtlich der reinen Abwasserableitung und -reinigung erfüllen, scheitert oft aus Wirtschaftlichkeitsgründen. Die für die Rückgewinnung der Nährstoffe aus Abwässern erforderlichen Prozesse im Vergleich zu der herkömmlichen industriellen Herstellung wirtschaftlich konkurrenzfähig zu gestalten, stellt gegenwärtig eine große Herausforderung dar. Dies liegt u. a. an dem erforderlichen Betriebsmittelaufwand und den damit verbundenen Kosten.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Nährstoffrückgewinnung aus kommunalen Klärschlämmen und legt den Fokus dabei auf Verfahrensweisen, die in bestehende Anlagen integriert werden können. Es werden sowohl neue Ansätze als auch Optimierungsmöglichkeiten vorhandener Technologien vorgestellt, welche zunächst jeweils auf ihre technische Umsetzbarkeit untersucht und anschließend einer Wirtschaftlichkeits-

analyse unterzogen werden. Ziel ist es dabei, Verfahrensweisen zu identifizieren, die es ermöglichen, den Chemikalieneinsatz für die Remobilisierung und Rückgewinnung der Nährstoffe aus Klärschlämmen zu reduzieren.

Eine der weltweit wenigen Umsetzungen eines großtechnischen Verfahrens zur Nährstoffrückgewinnung aus Faulschlämmen befindet sich auf der Kläranlage Gifhorn und ist unter dem Namen *Seaborne-Verfahren* als Schlammbehandlungsstufe in die bestehende Anlagenstruktur implementiert. Die Anlagentechnik basiert u. a. auf einer Nährstoffrücklösung mittels chemischer Extraktion und Schadstoffausschleusung, anschließender Nährstoffrückgewinnung mittels Nährstofffällung sowie Stickstoffstrippung. Die Grundlage der hier vorgestellten Untersuchungen bilden die Erkenntnisse aus dem langjährigen Betrieb dieser großtechnischen Anlage. Insofern wird der dreijährige, wissenschaftlich begleitete Betrieb der *Seaborne*-Anlage eingangs dargestellt und ausgewertet. Anschließend werden labor- bzw. halbtechnische Versuche vorgestellt, die sowohl zur Untersuchung der großtechnisch eingesetzten Verfahrenstechnik als auch zur technischen und wirtschaftlichen Optimierung der Anlage durchgeführt werden.

Um die eingesetzte Verfahrenstechnik zu analysieren und den zugehörigen Betriebsmittelverbrauch für unterschiedliche Betriebsparameter ermitteln zu können, wird die chemische Extraktion des Faulschlammes in Laborversuchen näher untersucht. Der Einfluss der Ansäuerung auf die Nährstoff- und Schwermetallrücklösung und der damit verbundene Chemikalieneinsatz werden aufgeschlüsselt.

Neben der eigentlichen, chemischen Rücklösung werden auch solche Verfahrenstechniken näher untersucht, die zur gezielten Ausschleusung von Störionen während der Nährstoffremobilisierung eingesetzt werden können. Untersucht wird dabei speziell die Fixierung der Eisenionen, welche während der Extraktion zusammen mit den Nährstoffen in Lösung gehen und die gezielte Rückgewinnung der Nährstoffe erschweren.

Die untersuchte, großtechnische Verfahrensweise erfordert den Einsatz von Säure bzw. Lauge zur chemischen Extraktion und anschließenden Neutralisation. In Laborversuchen werden weitere Verfahrensvarianten untersucht, welche auf diesen Chemikalieneinsatz verzichten. Dabei werden zwei alternative Verfahrenstechniken vorgestellt, die anstelle der chemischen Rücklösung zur biologischen bzw. mechanischen Remobilisierung der Nährstoffe eingesetzt werden können:

1. Phosphorremobilisierung aus eisenphosphathaltigen Überschussschlämmen durch mikrobielle Eisenreduktion
2. Phosphorrücklösung aus Überschussschlämmen infolge einer Thermodruckhydrolyse

Die Rückgewinnung der Nährstoffe mittels Fällung ist ebenfalls mit einem Chemikalieneinsatz verbunden. Dazu muss u. a. der pH-Wert angehoben werden, wobei Lauge ver-

braucht wird. Zudem wird für die Durchführung der Nährstofffällung Magnesium zudosiert, welches als erforderliches Fällmittel die Betriebsmittelkosten weiter erhöht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden zwei alternative Ansätze vorgestellt, die zur Verringerung des Betriebsmitteleinsatzes während der Nährstoffrückgewinnung eingesetzt werden können:

1. Verwendung von Meerwasser als günstige Magnesiumquelle
2. Kohlendioxid-Strippung aus dem Prozessstrom zur Laugeneinsparung

Schließlich wird aus den Erkenntnissen der im Labormaßstab durchgeführten Untersuchungen eine Optimierungsmaßnahme entwickelt und auf die großtechnische Anlage übertragen. In mehrwöchigen Betriebsphasen wird die entwickelte, alternative Verfahrensweise wissenschaftlich untersucht und ausgewertet.

Nach Abschluss der technischen Untersuchungen wird auf die Einsatz- und Kombinationsmöglichkeiten der betrachteten Verfahren und die jeweiligen Verfahrenskosten näher eingegangen. Die einzelnen Prozessstufen, die auf ihre technische Umsetzbarkeit überprüft wurden, werden zu unterschiedlichen Verfahrensvarianten zusammengestellt und jeweils Wirtschaftlichkeitsanalysen unterzogen. Dazu werden im Rahmen eines Fallbeispiels mehrere Szenarien definiert, in denen die untersuchten Verfahrenstechniken jeweils unterschiedlich kombiniert werden. In jedem Szenario werden die Investitions- und Betriebskosten der entsprechenden Verfahrenskombination aufgeschlüsselt. Diese werden wiederum auf die erzeugte Produktmenge bezogen, um die Produktionskosten der einzelnen Verfahren zu ermitteln, die jeweils für die Herstellung eines landwirtschaftlich verwertbaren Düngemittels anfallen würden.

Die großflächige Verbreitung des Nährstoffrecyclings im Abwassersektor wird sich vermutlich aus der Schnittmenge der Verfahrenskosten, den technischen Anforderungen und der Verknappung natürlicher Ressourcen ergeben. Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, die technischen und wirtschaftlichen Anforderungen an die Nährstoffrückgewinnung aus kommunalen Klärschlämmen unter den momentan im Abwassersektor herrschenden Bedingungen aufzuschlüsseln und ggf. Optimierungs- sowie Einsparmaßnahmen zu entwickeln.

2 Grundlagen

2.1 Ressourcenökonomische Bedeutung des Phosphors

Nicht nur aufgrund seiner Notwendigkeit für alle Lebewesen, sondern auch weil seine natürlichen Vorkommen endlich sind, stellt Phosphor eine essentielle Ressource der Erde dar. Phosphor wird bergbaulich als Gesteinsphosphat gewonnen und zu Dünge-, Lebens-, Futter- und Reinigungsmitteln weiterverarbeitet. Die Aufbereitung des Gesteinsphosphats zu verwertbaren Produkten erfordert den Einsatz von Energie- und Betriebsmitteln. Beispielsweise werden für die elektrochemische Aufbereitung weißen Phosphors ca. 13 kWh/kg P elektrischer Energie benötigt [28]. Zur Weiterverarbeitung als Düngemittel werden zusätzlich 7,8 kWh/kg P eingesetzt, wobei für diesen Prozess neben Energie auch Schwefelsäure verbraucht wird.

Aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung und des damit verbundenen landwirtschaftlichen Bedarfs steigt die Phosphatproduktion stetig. GUMBO ET AL. [35] gaben 2002 eine jährliche, weltweite Abbaumenge an Gesteinsphosphat von ca. 140 Mio. Mg an. Laut USGS wurden im Jahr 2008 weltweit 167 Mio. Mg Gesteinsphosphat abgebaut [111]. Deutschland hat keine eigenen Phosphorreserven und betreibt auch keine Rohphosphataufbereitung. Daher wird der Phosphorpreis auf dem deutschen Markt durch die Preisentwicklung auf internationalen Märkten bestimmt. 2007 deckte die Bundesrepublik 74 % ihres Phosphorbedarfs aus Israel, 7,7 % aus Russland und 6 % aus Marokko [24].

Trotz des weltweit steigenden Produktionsvolumens steigt der Phosphorpreis ebenfalls stetig. Von 2002 bis 2008 war an den internationalen Rohstoffmärkten eine rasante Preissteigerung wesentlicher Industrie- und Agrar-Rohstoffe zu erkennen, welche ab dem Jahr 2006 zunehmend auch die Entwicklung der Düngemittel- und somit Phosphorpreise erfasst hat. Die Preise für Rohphosphat sind beispielsweise auf dem US-Markt, wie in Tab. 2.1 dargestellt, von 2004 bis Anfang 2008 auf Basis des US \$ um rund 400 % gestiegen [111], was für den europäischen Markt auf Euro-Basis einem Anstieg von 0,78 €/kg P auf etwa 3,10 €/kg P (aufbereiteter Phosphor) entspricht. Einer unerwartet starken Preiserhöhung eines Rohstoffs innerhalb kurzer Zeit ist sicherlich auch ein spekulativer Anteil zuzurechnen. Dennoch dürfen aufgrund sinkender Verfügbarkeit und gleichzeitiger Qualitätsabnahme der Rohphosphate zukünftig steigende Phosphatpreise unterstellt werden. Eine infolge der zunehmenden Weltbevölkerung steigende Düngemittelnachfrage wird sicherlich ebenfalls zu weiteren Preiserhöhungen beitragen [26].

Tab. 2.1: Preise (Jahresmittelwerte) für vermarktbare Rohphosphat auf dem US-Markt (Produktion aus Phosphatgestein, Preise am Produktionsort) [111] [112]

| Jahr | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 (1. Hälfte) | 2008 | 2009 |
|--------|-------|-------|-------|-------|---------------------|-------|--------|
| USD/Mg | 27,79 | 29,61 | 30,49 | 51,10 | 113* | 76,76 | 127,19 |

* geschätzter Wert für die erste Hälfte des Jahres

Die rasante Preissteigerung des Rohstoffs Phosphor in 2008 sowie eine erneute starke Preiserhöhung seit 2009 sind in Abb. 2.1 deutlich zu erkennen. Im September 2011 befand sich der Phosphorpreis bei ca. 2 €/kg P.¹

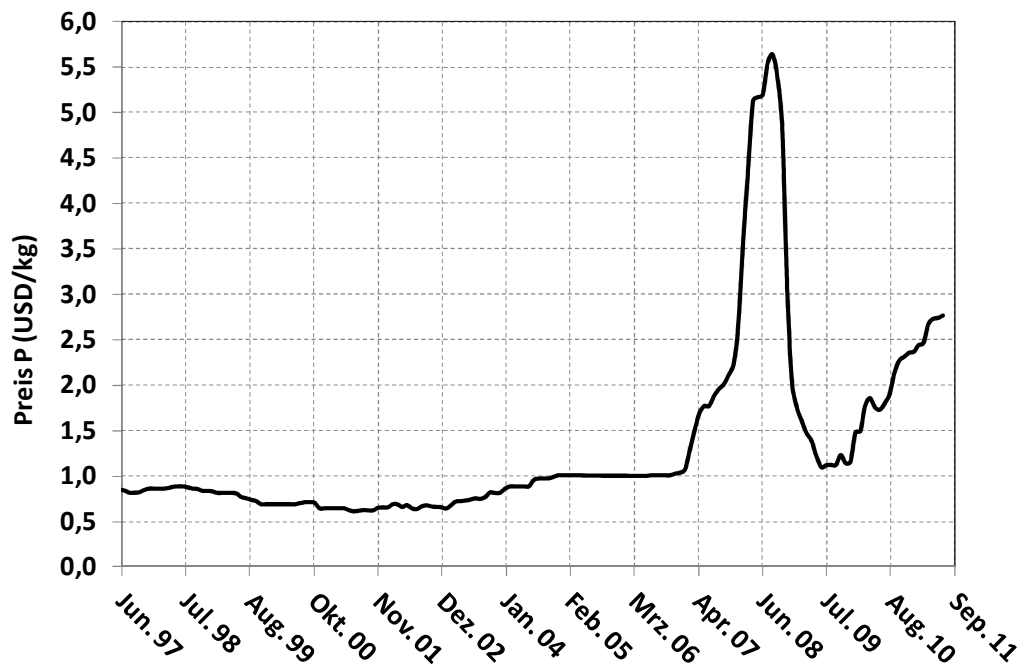


Abb. 2.1: Entwicklung der Phosphorpreise der Jahre 1997 bis 2011 [120]

2.2 Phosphor im Klärschlamm als Nährstoff

2.3 Nährstoffrecycling im Abwassersektor

In der kommunalen Abwasserwirtschaft kommen für eine Nährstoffrückgewinnung unterschiedliche Prozessströme in Frage. Aus Wirtschaftlichkeitsgründen werden Stoffströme mit hohen Phosphorkonzentrationen bevorzugt [26]. Aufgrund der geringen Phosphorkonzentrationen im Zulauf bzw. Ablauf von Kläranlagen ist die Anzahl der Untersuchungen, die sich mit der Nährstoffrückgewinnung aus diesen Prozessströmen beschäftigen, gering.

Steht bereits ein Abwasser mit hohen Phosphorkonzentrationen zur Verfügung, lässt

¹ Mittelwert eigener Recherchen, Preisabfrage bei mehreren Düngemittellieferanten

sich eine Rückgewinnung nicht nur wirtschaftlich sondern auch technisch leichter umsetzen. Dies ist insbesondere bei der getrennten Sammlung und Behandlung von Urin (Gelbwasser) der Fall. Rund 50 % des im Gesamtabwasser enthaltenen Phosphors und 87 % des Stickstoffs sind auf das Gelbwasser zurückzuführen [82]. Dieser hochkonzentrierte Teilstrom enthält nach eigenen Untersuchungen bis zu 900 mg Phosphor und 8.000 mg Stickstoff pro Liter [25]. ROSENWINKEL ET AL. [93] geben für Gelbwasser eine mittlere Stickstoffkonzentration von 9.500 mg/l und eine mittlere Phosphorkonzentration von 785 mg/l an. Neben den hohen Nährstoffkonzentrationen sind niedrige Eisen- und Aluminiumkonzentrationen als weitere Vorteile der Rückgewinnung aus Gelbwasser zu nennen. Diese Ionen stellen bei der Phosphorrückgewinnung mittels Fällung oder Kristallisation Konkurrenten zu den eingesetzten Fällmitteln (in der Regel Magnesium- oder Calciumionen) dar und wirken bei der Rückgewinnung aus der Flüssigphase nachteilig, da die entstehenden Eisen- und Aluminiumphosphate geringe Pflanzenverfügbarkeiten aufweisen. Trotz der genannten Vorteile beschränkt sich jedoch der Einsatz von Gelbwasser zur Nährstoffrückgewinnung auf wenige Anwendungsfälle. Aufgrund der fehlenden Infrastruktur wird Gelbwasser in der Regel nicht getrennt gesammelt. Die begrenzten Anwendungsbeispiele beziehen sich meistens auf den Einsatz wasserloser Urinale, wobei eine gezielte Behandlung des Urins in den meisten Fällen nicht stattfindet.

Als weitere Prozessströme, die zur Nährstoffrückgewinnung eingesetzt werden können, sind die Zentratwässer aus Schlammbehandlungsanlagen zu nennen. Die während der Faulschlammmentwässerung entstehenden Zentratwässer weisen teilweise hohe Phosphorkonzentrationen auf, insbesondere, wenn auf der betroffenen Anlage überwiegend eine gezielte, weitergehende biologische Phosphorelimination praktiziert wird und der Fällmitteleinsatz zur chemischen Phosphorelimination optimiert und minimiert wurde. In diesen Fällen sind Phosphorkonzentrationen von bis zu 300 mg/l erreichbar. In der Bundesrepublik werden Nährstoffablaufkonzentrationen aufgrund sensibler Vorfluter streng kontrolliert und mit niedrigen Grenzwerten versehen. Daher wird auch bei Anlagen, die eine biologische Phosphorelimination betreiben, oft aus Sicherheitsgründen zusätzlich mit Metallsalzen gefällt. Wenn Phosphor chemisch gebunden vorliegt, fällt die Phosphorrücklösung während der Faulung und der anschließenden Entwässerung gering aus. Daher liegen auf deutschen Kläranlagen die maximalen Phosphorkonzentrationen in Zentratwässern in der Regel zwischen 50 und 100 mg/l [11]. DICHTL ET AL. [16] beziffern die mittlere gelöste Phosphorkonzentration im Zentratwasser auf ca. 100 mg/l und die Stickstoffkonzentration auf zwischen 400 und 1200 mg/l. Viele großtechnische Anlagen in USA, Kanada oder Japan belegen, dass die Phosphorrückgewinnung aus Zentratwässern (vgl. Kapitel 2.2.5) bereits Gewinn erwirtschaftend gebaut und umgesetzt werden kann. Diese Anlagen verwenden generell Zentratwässer aus Kläranlagen, auf denen Phosphorionen hauptsächlich biologisch gebunden und während der anaeroben Stabilisation in hohen Konzentrationen zurückgelöst werden.

Außer den genannten Prozessströmen fallen bei der kommunalen Abwasserreinigung keine weiteren nennenswerten, höher konzentrierten Stoffströme an, die geringe bzw. keine Feststoffgehalte aufweisen. In Deutschland werden diese Abwasserteilströme (Kläranlagenzulauf und -ablauf, Gelbwasser sowie Zentratwasser) aus den oben genannten Gründen, bis auf wenige Ausnahmen, jedoch nicht gezielt für Untersuchungen zur Nährstoffrückgewinnung in Betracht gezogen. Die meisten Forschungsaktivitäten sowie halb- und großtechnischen Umsetzungen des Nährstoffrecyclings in der Abwassertechnik konzentrieren sich auf die Rückgewinnung der Nährstoffe aus Feststoffen. Überwiegend werden Verfahren untersucht, die aus dem Klärschlamm oder aus der Klärschlammasche gezielt Nährstoffe extrahieren und zurückgewinnen lassen. Der Grund dafür sind die hohen Nährstoffkonzentrationen dieser infolge der Abwasser- bzw. Schlammbehandlung anfallenden Prozessströme.

Während der Entwässerung bzw. Trocknung werden die Nährstoffe im Klärschlamm aufkonzentriert. Bei der Verbrennung findet eine weitere Aufkonzentrierung des Phosphors statt. Stickstoff verflüchtigt sich bei diesem Prozess hingegen vollständig. Folglich befinden sich die Nährstoffe im Klärschlamm überwiegend und in der Klärschlammasche ausschließlich in partikulärer Form. Für eine Rückgewinnung aus diesen Feststoffen sind zunächst eine Rücklösung sowie eine anschließende, separate Abtrennung der Nährstoffe erforderlich [87]. Gelöste Störionen und Schadstoffe müssen vor der eigentlichen Rückgewinnung gesondert aus dem verwendeten Prozessstrom entfernt werden. Ziel fast aller untersuchten bzw. umgesetzten Verfahren ist es, durch biologische, chemische oder mechanische Prozesse die im Schlamm bzw. in der Asche gebundenen Phosphate in die gelöste Phase zu überführen und somit die erzielbare Phosphorausbeute zu erhöhen.

Da bei einer Verbrennung die organischen Anteile aus dem Klärschlamm entfernt werden, findet während der Veraschung eine signifikante Aufkonzentrierung des Phosphors statt. Daher lässt sich prinzipiell bei einer nasschemischen Remobilisierung durch die Verwendung von Klärschlammasche die im Überstand erreichbare Phosphatkonzentration gegenüber der Verwendung von Klärschlamm steigern. Dahingegen ist die technische Umsetzung der chemischen Klärschlammextraktion weniger aufwendig, da Klärschlamm einen hohen Wassergehalt aufweist und somit für eine Säurezugabe besser geeignet ist. Zudem kann bei der chemischen Remobilisierung aus Klärschlamm die erzielbare Nährstoffrücklösung in Abhängigkeit des eingestellten pH-Werts (pH 2 bis 6) variiert und den anlagentechnischen und wirtschaftlichen Randbedingungen angepasst werden. Bei der Rücklösung aus der Klärschlammasche ist die Einstellung von pH-Werten < 2 für eine effektive Rücklösung unumgänglich, da das Rücklöseverhalten des Phosphors aus der Klärschlammasche im Vergleich zum Klärschlamm deutlich geringer ist. Höhere pH-Werte führen in der Regel zu einer sehr geringen Phosphorrücklösung.

In den meisten Fällen werden die aus dem Klärschlamm bzw. der Klärschlammasche remobilisierten Phosphationen durch Zugabe von Magnesium- und / oder Calciumionen wieder in eine unlösliche Form überführt und ausgefällt. Diese Verfahrensweise wird bei der Nährstoffrückgewinnung aus Flüssigströmen am häufigsten verwendet und eignet sich ebenfalls für eine Rückgewinnung aus anderen Abwasserteilströmen. Die durch eine Fällung erzeugten Recyclingprodukte sollten die Anforderungen der DÜMV [19] erfüllen und direkt als Sekundärrohstoffdünger verwertbar (z. B. Phosphordünger) oder als Rohstoff für die industrielle Düngemittelproduktion geeignet sein. Die Nährstoffe sollten im erzeugten Dünger in einer möglichst pflanzenverfügbaren Form vorliegen. Die meisten der untersuchten Verfahren zielen auf die Produktion von Calciumphosphat oder Magnesiumammoniumphosphat (MAP). Während Calciumphosphat oft durch einen Säureaufschluss bei der Düngemittelherstellung weiterverarbeitet wird, ist Magnesiumammoniumphosphat besser pflanzenverfügbar und hat bereits direkt als Düngemittel u. a. in USA, Kanada und Japan Einsatzfelder erschlossen.

Die Klärschlammasche kann ggf. auch zur direkten Phosphatproduktion herangezogen werden. Soll sich die Asche für eine elektrothermische Herstellung von Phosphor eignen, z. B. für das *Thermphos-Verfahren*, sollte es einen Phosphorgehalt von mindestens 25 % (P_2O_5) und einen geringen Eisengehalt (< 1 %) aufweisen [50]. Andernfalls ist die Phosphatproduktion aufgrund des für die Herstellung notwendigen Energieaufwands unwirtschaftlich. Um einen Phosphorgehalt von mindestens 10 bis 12 % zu erreichen, ist jedoch häufig eine vorangehende Aufkonzentrierung erforderlich, die wiederum mit Kosten verbunden ist.

Sowohl für die Rücklösung als auch für die Rückgewinnung der Nährstoffe steht momentan eine Vielzahl von Verfahren zur Verfügung. Abb. 2.2 gibt einen Überblick zu den gegenwärtig untersuchten oder teilweise auch bereits eingesetzten Wirkprinzipien und Mechanismen zum Nährstoffrecycling aus Klärschlämmen, Klärschlammaschen oder Abwasserteilströmen.

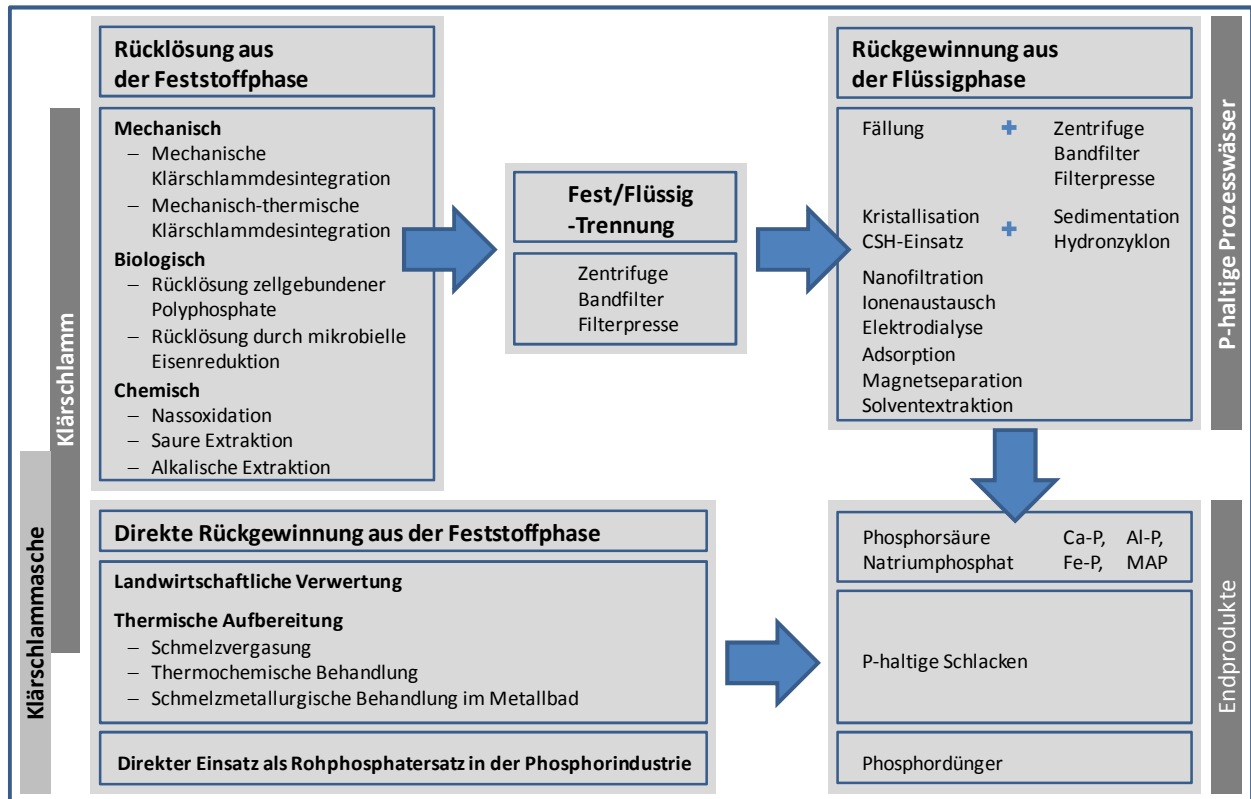


Abb. 2.2: Rücklösungs- und Rückgewinnungsmechanismen zum Nährstoffrecycling im Abwassersektor

Nachfolgend werden die einzelnen Technologien zur Rücklösung bzw. Rückgewinnung der Nährstoffe oder direkten Verwertung der Schlämme näher erläutert. Anschließend werden Verfahren zusammengefasst, bei denen die vorgestellten Technologien eingesetzt und ggf. kombiniert werden. Einige befinden sich bereits im großtechnischen Einsatz, andere werden derzeit noch im labor- oder halbtechnischen Maßstab untersucht.

2.3.1 Nährstoffremobilisierung

Im Klärschlamm liegt der Phosphor weitgehend und in der Klärschlammasche ausschließlich in ungelöster Form vor. Für die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm oder Klärschlammasche muss dieser also zunächst rückgelöst werden, z. B. durch einen Säureaufschluss. Die Begriffe *Rücklösung* oder *Remobilisierung* bezeichnen hierbei den Vorgang, bei dem partikuläre Stoffe im Klärschlamm oder in der Klärschlammasche in eine gelöste Form umgewandelt werden.

Stickstoff liegt im Klärschlamm zu etwa 50 % in gelöster Form als Ammonium vor. Der restliche Stickstoffanteil ist im Schlamm organisch gebunden. In der Klärschlammasche kann kein nennenswerter Stickstoffanteil auftreten, da dieser während der Verbrennung vollständig in die Gasphase überführt wird. Den organisch gebundenen Stickstoff aus dem Klärschlamm zu remobilisieren ist im Vergleich zu der Phosphorrücklösung deut-

lich aufwendiger. Generell ist die bereits gelöste Stickstoffkonzentration im Klärschlamm für eine Nährstofffällung ausreichend, so dass in den meisten Anwendungsfällen der Nährstoffremobilisierung die Phosphorrücklösung im Vordergrund steht. Zudem ist auch aus ressourcenökonomischer Sicht eine höhere Rückgewinnungsrate für Phosphor durchaus sinnvoll. Daher konzentrieren sich die im Folgenden beschriebenen Verfahren hauptsächlich auf die Remobilisierung des Phosphors, wobei bei einigen ebenfalls Stickstoff teilweise rückgelöst wird. Darauf wird in dieser Arbeit jedoch nicht explizit eingegangen. Für die Phosphorremobilisierung aus Feststoffen bieten sich unterschiedliche chemische, biologische sowie physikalische Verfahren an, die im Folgenden näher erläutert werden.

2.3.1.1 Polyphosphathydrolyse

Mit biologischer Phosphorrücklösung wird in der Abwassertechnik vor allem der Vorgang der Polyphosphathydrolyse und die damit verbundene Freisetzung des Phosphats aus Beleb- oder Überschussschlämmen bezeichnet [47].

Alle Lebewesen brauchen Phosphor als Nährstoff für ihren Energie- und Baustoffwechsel. Einige Mikroorganismen vermögen zudem weit mehr Phosphor aufzunehmen, als sie für das normale Wachstum benötigen. Sie können Phosphor in Form von Polyphosphaten speichern. Die polyphosphatspeichernden Bakterien, z. B. *Acinetobacter*, gewinnen unter anaeroben Bedingungen aus dem Abbau des in der Zelle gespeicherten Polyphosphats Energie und können mit dieser organische Säuren aufnehmen. Diese werden wiederum in Poly- β -hydroxybuttersäure (PHB) umgewandelt und in der Zelle eingelagert. Bei einem Wechsel zu aeroben Bedingungen nehmen die Bakterien erneut Phosphat auf und legen den Polyphosphatspeicher wieder an. Die für die Aufnahme notwendige Energie erhalten sie dabei durch die Oxidation der zuvor eingelagerten PHB. Da polyphosphatspeichernde Bakterien unter aeroben Bedingungen mehr Phosphat aufnehmen, als sie in der anaeroben Stufe abgegeben haben, kommt es zu einer Verringerung der gelösten Phosphorkonzentration. Dieses Prinzip wird in Kläranlagen zur Phosphoreliminierung genutzt [92]. Dabei wird die Biomasse einem ständigen Wechsel von aeroben und anaeroben Bedingungen ausgesetzt. Je höher die Rücklösung des Phosphats im anaeroben Milieu ist, desto höher ist auch die Phosphataufnahme unter aeroben Bedingungen.

Das Prinzip der biologischen Phosphorrücklösung kann zur gezielten Erhöhung der Phosphorkonzentration im Schlammwasser und somit zur Phosphorrückgewinnung eingesetzt werden. Dazu muss der Überschussschlamm aus einer Anlage mit vermehrt biologischer Phosphorelimination anaerob inkubiert werden. Für die Rücklösung ist es wichtig, dass in der anaeroben Phase organische Säuren zur Verfügung stehen. Nur diese können von den Bio-P-Bakterien (polyphosphatspeichernde Bakterien) als Sub-

strat aufgenommen werden. Das Vorhandensein gelösten Sauerstoffs oder Nitrats in der anaeroben Phase hemmt die Phosphatrücklösung. In diesem Fall werden die organischen Säuren von heterotrophen Bakterien veratmet, so dass kein ausreichendes Substrat für die biologische Phosphatrücklösung vorhanden ist [47].

Während der anaeroben Stabilisation von Rohschlamm (Primär- und Überschussschlamm) findet ebenfalls eine biologische Phosphorrücklösung statt. In der Regel werden bei Anlagen, die mit biologischen Phosphoreliminationsstufen versehen sind, 15 bis 20 % der gesamten im Klärschlamm enthaltenen Phosphormenge während der Faulung freigegeben. Jedoch liegt die gelöste Phosphorkonzentration im Ablauf von Faultürmen häufig deutlich unter der theoretischen Konzentration, die durch eine Polyphosphathydrolyse erreicht werden könnte [110]. Dieses Phänomen hat mehrere Gründe. Zum einen wird auf vielen Bio-P-Anlagen durch die Zugabe von Metallsalzen eine zusätzliche Phosphorfällung durchgeführt. Der in der Anaerobstufe freiwerdende Phosphor wird zum Teil erneut durch vorhandene, freie Eisen- oder Aluminiumsalze fixiert [117]. Diese gehen mit Phosphationen sehr stabile Verbindungen ein und werden unter den im Faulturm herrschenden Bedingungen nicht zurückgelöst. Neben Phosphor und Metallsalzen befinden sich auch signifikante Mengen Magnesium- und Calciumionen im Klärschlamm. Diese binden durch die prozessbedingte, natürliche Erhöhung des pH-Werts im Faulturm ebenfalls gelöste Phosphationen und fallen aus. Dieser Prozess, insbesondere die Entstehung des Magnesiumammoniumphosphats, ist auf vielen Anlagen zu beobachten und führt in vielen Fällen zu erheblichen Auswirkungen auf den Anlagenbetrieb. Aggregate wie Pumpen, Wärmetauscher und Rohrleitungen verblocken infolge Inkrustationen teilweise vollständig und müssen kostenintensiv gereinigt oder ersetzt werden. Anlagen, die eine gezielte Phosphorrückgewinnung durchführen, sind von dieser Problematik in der Regel nicht betroffen. Ein weiterer Grund für die niedrige Phosphorrücklösung im Faulturm ist mutmaßlich das Redoxpotential. Auf einer Bio-P-Anlage wird in dem anaeroben Bio-P-Becken ein Redoxpotential zwischen -300 und -450 mV beobachtet [46]. Durch ein höheres Redoxpotential wird die Phosphatrücklösung während der biologischen Phosphorelimination gestört [94]. Im Faulturm stellen sich in der Regel im Vergleich zum Bio-P-Becken höhere Redoxpotentiale (zwischen -150 und -200 mV) ein. Unter den Bedingungen, die im Faulturm herrschen, und aufgrund des fehlenden Wechsels zwischen aerober und anaerober Phase, können sich die polyphosphatspeichernden Bakterien nicht vermehren.

Die biologische Rücklösung kann mit chemischen Extraktionsverfahren unterstützt werden. NOLTING [81] gibt für die reine biologische Phosphatrücklösung einen optimalen pH-Wert-Bereich von 6,5 bis 7,5 an. Bei pH-Werten über 9,5 kommt es zur Phosphorrücklösung infolge des Absterbens der Bakterien. Nach KUNST [58] führen pH-Werte unterhalb von 5 ebenfalls zur Zerstörung der Zellen, so dass eine höhere Phosphatfreiset-

zung stattfindet. Ferner kann die Erhöhung des Angebots leichtabbaubaren Substrats ebenfalls die Phosphatrücklösung steigern.

Das Prinzip der vermehrten Aufnahme und Rücklösung des Phosphors zur Aufkonzentrierung der gelösten Phosphatkonzentration im Schlammwasser wurde bereits großtechnisch, unter dem Namen *Phostrip*, getestet. Der Phostrip-Prozess ist als eine verfahrenstechnische Variante des Bio-P-Verfahrens zu betrachten, bei dem die Rücklösung des Phosphats in einem Nebenstrom erfolgt. Dabei wird ein Teil des Rücklaufschlammes in einen Behälter geleitet und dort mit organischem Substrat aus dem Zulauf vermischt. Zunächst wird unter anoxischen Bedingungen das im Schlammwasser enthaltene Nitrat denitrifiziert und der Schlamm anschließend in ein Absetzbecken geleitet, in dem unter anaeroben Bedingungen die Rücklösung des in den Mikroorganismen gespeicherten Phosphats erfolgt. Der durch diesen Prozess erzeugte phosphathaltige Überstand wird in einen Fällungsreaktor geleitet, in dem Phosphor mittels unterschiedlicher Fällmittel zurückgewonnen werden kann. Der für dieses Verfahren eingesetzte Überschussschlamm enthält die gleiche Phosphorkonzentration wie auch bei konventionellen Verfahren, so dass die Rückgewinnung auf max. 33 bis 50 % der zugeführten Phosphorfracht beschränkt bleibt [15].

2.3.1.2 Mikrobielle Eisenreduktion

Eisen liegt in der Natur meistens in einer mit Oxiden, Sulfaten oder Carbonaten gebundenen Form vor und kann in zwei Oxidationsstufen als Eisen(II) und Eisen(III) auftreten [28]. Aus geochemischer Sicht ist die Reduktion des dreiwertigen Eisens einer der wichtigsten Prozesse, welcher einen großen Einfluss auf den biogeochemischen Kreislauf vieler Stoffe, u. a. auf den Kohlenstoffkreislauf, ausübt.

In marinen Sedimenten hat die Eisenreduktion zur Folge, dass Phosphat aus üblicherweise unlöslichem Eisenphosphat remobilisiert wird und somit für aquatische Lebensräume als Nährstoff zur Verfügung steht. Die Fähigkeit einiger Mikroorganismen dreiwertiges Eisen zu reduzieren, ist seit Langem bekannt. Doch die erstmalige Isolation einer eisenreduzierenden Bakterienart (*Geobacter metallireducens*) gelang der Wissenschaft erst im Jahr 1987. Seitdem haben Untersuchungen gezeigt, dass der natürliche Eisenkreislauf in großem Umfang von mikrobiellen Eisenreduktionsprozessen beeinflusst wird [61].

Viele Bakterien (z. B. Bakterien der Gattung *Geobacter*, *Shewanella*, *Geospirillum* oder *Vibrio*) können dreiwertiges Eisen unter anaeroben Bedingungen als Elektronenakzeptor nutzen. Dieser Prozess wird auch als Eisenatmung bezeichnet. Dabei werden unterschiedliche organische und anorganische Substrate zur Oxidation herangezogen [67].

Im Gegensatz zu anderen Elektronenakzeptoren, wie z. B. Nitrat, Sulfat oder Sauer-

stoff, sind dreiwertige Eisenverbindungen im neutralen pH-Bereich in der Regel unlöslich [84]. Eine Senkung des pH-Wertes hat zur Folge, dass dreiwertiges Eisen gelöst und die dissimilatorische Eisenreduktion unterstützt wird. Eine weitere Möglichkeit, die Eisenreduktion zu beschleunigen, ist die Solubilisierung des dreiwertigen Eisens mittels Eisenchelat bildenden Substanzen [65] [64]. Neben der Reduktion löslicher Eisenverbindungen wurden bisher auch Mechanismen untersucht, die eine Reduktion aus unlöslchen Eisenverbindungen ermöglichen oder unterstützen. Diesen Untersuchungen zufolge kann u. a. ein direkter, extrazellulärer Elektronentransfer von der Zelle zur unlöslchen Eisenverbindung stattfinden [40] [78] [63]. NEVIN und LOVLEY [79] geben an, dass der direkte Kontakt zwischen Bakterium und der Oberfläche des Eisenminerals die Eisenatmung unterstützt. Organische Stoffe, wie z. B. Huminsäuren, können bei neutralen pH-Werten von Bakterien zum Elektronentransfer auf schwerlösliche Eisen(III)-Minerale verwendet werden [2].

Bekanntlich wird Eisen auf vielen Abwasserreinigungsanlagen zur chemischen Phosphorfällung eingesetzt. Auch das auf der Kläranlage ankommende Abwasser enthält bereits, bedingt durch seinen Ursprung und durch Aufnahme aus der Kanalisation, signifikante Eisenkonzentrationen. Dieses ausreichende Eisenangebot als Elektronenakzeptor hat zur Folge, dass eisenreduzierende Bakterien auch in der mikrobiellen Biozönose der Kläranlage vertreten sind. RASMUSSEN und NIELSEN [89] untersuchten den Einfluss anaerober Verhältnisse im Belebtschlamm auf die mikrobielle Eisenreduktion. Auch die sich prozessbedingt einstellenden Reduktionsraten des Eisens wurden bereits auf mehreren biologischen Abwasserreinigungsanlagen überprüft [80]. Auf Anlagen, in denen sich im Nachklärbecken oder im statischen Eindicker besonders ausgeprägte Anaerobzonen bilden, werden auch signifikante Erhöhungen der gelösten Eisen(II)-Konzentration verzeichnet. Diese speziell unter anaeroben Bedingungen beobachtete Eisenreduktion könnte zur Folge haben, dass aus stabilen, im neutralen pH-Bereich unlöslchen Eisenphosphatverbindungen, aufgrund der reduzierten Bindungskapazität des Eisens, Phosphor rückgelöst wird. Eine Phosphorrücklösung aus Eisenphosphat wurde in diesen Untersuchungen nicht explizit betrachtet.

Eine Voraussetzung für die Umsetzung einer Stufe zur Eisen- bzw. Phosphatremobilisierung auf einer Kläranlage ist, dass keine Aluminium-, sondern ausschließlich Eisensalze zur Phosphatelimination verwendet werden. Während der mikrobiellen Reduzierung von Eisen(III) zu Eisen(II) werden naturgemäß organische Verbindungen oxidiert. Neben der Anwesenheit dreiwertigen Eisens ist also auch das Vorhandensein eines organischen Substrats eine weitere Voraussetzung für diesen Prozess. Im Bereich der Abwasserreinigung kommt als organisches Material für die Oxidation u. a. Überschussschlamm in Betracht. In vielen Fällen ist dreiwertiges Eisen durch die chemische Phosphatfällung bereits im Überschussschlamm vorhanden. Allerdings darf der Schlamm

noch nicht stabilisiert sein, da sonst der Anteil oxidierbarer, organischer Stoffe erheblich verringert wird. Alternativ können weitere leicht verfügbare, externe Kohlenstoffquellen dem Überschussschlamm für eine gezielte Eisenreduktion zugegeben werden.

In anaeroben Faulungsanlagen von kommunalen Kläranlagen sind ebenfalls Eisen und leicht verfügbares, organisches Substrat vorhanden. Doch die Freisetzung von Eisen und Phosphat im Faulbehälter findet im geringen Umfang statt, was u. a. durch vergleichsweise geringe Phosphatrücklösungen belegt wird [110]. Hierfür scheint das Redoxpotential verantwortlich zu sein. Dieses liegt in Faulbehältern deutlich unterhalb des Redox-Bereichs, in dem üblicherweise eine mikrobielle Eisenreduktion erfolgt [17].

2.3.1.3 Mechanischer Klärschlammaufschluss

Der mechanische oder mechanisch-thermische Aufschluss von Klärschlamm wird in der Abwassertechnik zur Verbesserung der Entwässerbarkeit und der Abbauleistung der anaeroben Stabilisierungsstufe eingesetzt. Das primäre Ziel ist die Erhöhung der Verfügbarkeit des abbaubaren, organischen Materials für einen weitergehenden biologischen Abbau und somit die Erhöhung der Gasausbeute während der Faulung. Dieser Prozess wird allgemein als *Klärschlamm-desintegration* bezeichnet. Unter mechanischer Desintegration ist die Einwirkung äußerer physikalischer Kräfte auf Klärschlamm zu verstehen, welche zu einer Zerstörung der Flockenstruktur und zu einem Aufschluss der organischen Stoffe führt. Bei der thermischen Desintegration werden langkettige, organische Moleküle durch eine physikalische Temperaturerhöhung hydrolysiert und in monomere Bausteine gespalten. Falls die Desintegration bei Temperaturen über 100 °C und in einem geschlossenen System erfolgt, findet gleichzeitig eine Druckerhöhung statt, welche durch eine anschließende, spontane Druckentspannung zu einem höheren Aufschlussgrad beiträgt. In Abhängigkeit der eingesetzten Energie findet dabei eine Auflösung sowie Homogenisierung der Schlammflocken und / oder die Zerstörung der Zellwände und somit ein weitgehender Aufschluss der Mikroorganismen statt [73]. Die Anziehungskräfte, die jeweils zwischen den einzelnen Schlammflocken herrschen, sind geringer als die Bindungsenergien zwischen Zelle und Zellwand des Bakteriums. Daher werden während der Desintegration zunächst die Schlammflocken in einzelne, wesentlich kleinere Flocken zerlegt, ohne dabei eine Zerstörung der Mikroorganismen hervorzurufen. Bei Erhöhung des Energieeinsatzes werden zunehmend Zellwände beschädigt. Die Zellwände der einzelnen Organismen, die im Klärschlamm vertreten sind, sind unterschiedlich aufgebaut. Daher ist der Widerstand der Zellen gegen die äußeren Krafteinwirkungen teilweise unterschiedlich ausgeprägt [73]. Aus diesem Grund muss vor einer großtechnischen Implementierung der für die Desintegration vorgesehene Schlamm hinsichtlich des erreichbaren Aufschlussgrades untersucht werden. Nur so lässt sich die wirtschaftlich effektivste Variante unter den vielen zur Verfügung stehenden Klärschlamm-desintegrationsverfahren bestimmen.

Da durch den Aufschluss des Klärschlammes fadenförmige Flockenstrukturen weitestgehend zerstört werden, kann die Desintegration auch als Maßnahme zur Schwimm- oder Blähschlammbekämpfung eingesetzt werden. Als weitere wichtige Einflüsse der Klärschlamm-desintegration auf den Anlagenbetrieb können die Verbesserung des Entwässerungsverhaltens des Schlammes und die Verringerung der Feststoffmenge gezählt werden.

Während der Desintegration des Klärschlammes werden durch den Aufschluss der Mikroorganismen die in den Zellen eingelagerten Nährstoffe ebenfalls freigegeben. Insbesondere bei Schlämmen, die aus Anlagen mit biologischer Phosphorelimination stammen, wird der gelöste Phosphoranteil im Schlammwasser, infolge der Desintegration, erhöht. Fehlen weitere Ionen zur Ausfällung, wie z. B. Eisen- oder Magnesiumionen, verbleibt der remobilisierte Phosphor auch nach dem Zellaufschluss und ggf. nach einer Faulung größtenteils in Lösung [11].

MÜLLER ET AL. [74] geben an, dass nach Aufschluss unterschiedlicher, mechanisch aufgeschlossener Überschussschlammproben im Ablauf der anschließenden Faulung im Mittel keine Erhöhung der gelösten Phosphatkonzentration beobachtet werden konnte. Dies deutet darauf hin, dass die Phosphationen, die während der mechanischen Desintegration freigesetzt wurden, während des Faulungsprozesses erneut in die Feststoffe eingebunden wurden. SORENSEN ET AL. [103] haben auf zwei Kläranlagen die Thermodruckhydrolyse des Überschussschlammes hinsichtlich der Phosphorrückbelastung der Anlagen untersucht. Festgestellt wurde, dass durch eine Thermodruckhydrolyse (TDH) im Ablauf der anschließenden Faulungsstufe keine wesentliche Erhöhung der gelösten Phosphorkonzentration zu erkennen war. Sowohl in Referenzuntersuchungen mit nicht hydrolysiertem Schlamm als auch bei den Versuchen mit hydrolysiertem Schlamm wurden lediglich 2 % der gesamten Phosphorfracht als gelöste Phosphationen analysiert. Untersuchungen von KOPMANN und KOPP [52] zeigten hingegen eine 70%ige Erhöhung der Phosphorfracht im Rücklaufschlammwasser der betrachteten Kläranlage, welche durch den Einsatz einer Thermodruckhydrolyse hervorgerufen wurde. Auf der untersuchten Kläranlage wird weitestgehend eine biologische Phosphorelimination durchgeführt. Vor dem Einsatz der Thermodruckhydrolyse (des Überschussschlammes) betrug die tägliche Phosphorfracht, die über das Zentratwasser der Faulschlammentwässerung zu der Anlage zurückgeführt wurde, 7 kg P/d (ca. 26 mg/l) und erhöhte sich nach dem Einsatz des TDH auf 12 kg P/d (ca. 45 mg/l). Ob sich der durch einen Aufschluss des Schlammes remobilisierte Phosphor nach einer anschließenden Faulung des Schlammes weiterhin in einer löslichen Form befinden wird, hängt demzufolge von mehreren Parametern ab und muss für jede Anlage in Vorversuchen individuell bestimmt werden.

Die thermisch-mechanische Hydrolyse kann in Gegenwart von Säure ggf. gesteigert werden. Dieses Prinzip kommt u. a. beim *KREPRO-Verfahren* zum Einsatz. Unter

Dampfzugabe erfolgt bei 150 °C und pH 1 bis 3 die Hydrolyse des Klärschlammes. Neben 40 bis 60 % der organischen Bestandteile werden dabei auch teilweise Eisen, Schwermetalle und Phosphor zurückgelöst [44].

2.3.1.4 Chemischer Klärschlammaufschluss

Im Klärschlamm liegt der Phosphor, bedingt durch die eingesetzten Eliminationsverfahren, weitgehend in ungelöster Form als Phosphat- bzw. Hydrogenphosphat vor. Dabei wird Phosphor entweder chemisch ausgefällt oder in die Biomasse eingebunden [8]. Sowohl Phosphat- (PO_4^{3-}) als auch Hydrogenphosphationen (HPO_4^{2-}) reagieren während der Abwasser- bzw. Schlammbehandlung mit Metallen als Gegenionen und bilden dabei schwerlösliche Salze. Die Phosphatverbindungen Dihydrogenphosphat (H_2PO_4^-) und Phosphorsäure (H_3PO_4) sind gut löslich. Demnach können Metallphosphate durch Umwandlung in Dihydrogenphosphate bzw. Phosphorsäure in Lösung gebracht werden. Um die erforderlichen Bedingungen für eine Umwandlung zu schaffen, muss der pH-Wert abgesenkt werden. Betrachtet man das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat und Phosphorsäure stellt man fest, dass in einer Lösung oberhalb pH 12,3 überwiegend Phosphationen vorliegen. Im neutralen Bereich bildet sich immer mehr Hydrogenphosphat. Bei weiterer Absenkung des pH-Wertes bilden sich Dihydrogenphosphationen. Schließlich wird bei pH-Werten < 2,1 Dihydrogenphosphat fast vollständig zu Phosphorsäure umgewandelt. Daher ist zur Phosphorrücklösung eine möglichst weitgehende pH-Absenkung erforderlich [28].

In seinen Untersuchungen ermittelte STARK [104] die erforderlichen Säure- bzw. Laugemengen, die zur Einstellung eines gewünschten pH-Wertes erforderlich sind, und bestimmte dabei auch die erreichbaren Rücklöseraten für Phosphor in Abhängigkeit des pH-Wertes. Insgesamt untersuchte er drei Schlämme. Hierbei war deutlich zu erkennen, dass sich die Phosphorrücklösung mit sinkendem pH-Wert stetig erhöhte. Außerdem führte eine Erhöhung des pH-Wertes ebenfalls zur Freisetzung des gebundenen Phosphors, wobei die alkalische Phosphorrücklösung nicht so effektiv verlief wie die Rücklösung durch Ansäuerung. Zu diesem Schluss kommt auch WEIDELNER [115] in seinen Untersuchungen. Ihm zufolge konnten bei pH 2 über 90 % des gebundenen Phosphors freigesetzt werden. Die maximale Rücklöserate im alkalischen Bereich wurde bei pH 13 mit ca. 55 % erreicht. Auch die Untersuchungen von HORNS [113] bestätigen, dass das Rückgewinnungspotential für Phosphor bei Ansäuerung deutlich höher liegt, als das bei der alkalischen Rücklösung der Fall ist. Abb. 2.3 fasst die bei den Untersuchungen erreichten Rücklöseraten für Phosphor in Abhängigkeit des eingestellten pH-Wertes zusammen.

Die untersuchten Schlämme stammten alle aus Kläranlagen, in denen Phosphor chemisch gefällt wurde. WEIDELNER [115] hat darüber hinaus Faulschlämme miteinander

verglichen, die aus Bio-P-Anlagen und aus Anlagen mit chemischer Phosphorelimination stammten. Er kommt zu dem Ergebnis, dass bei Faulschlamm mit vorangehender Phosphorfällung durch saure Phosphorrücklösung leicht höhere Rücklösegrade (81 bis 92 %) erreicht werden als bei Faulschlamm aus Anlagen mit weitgehender Bio-P-Elimination (75 %).

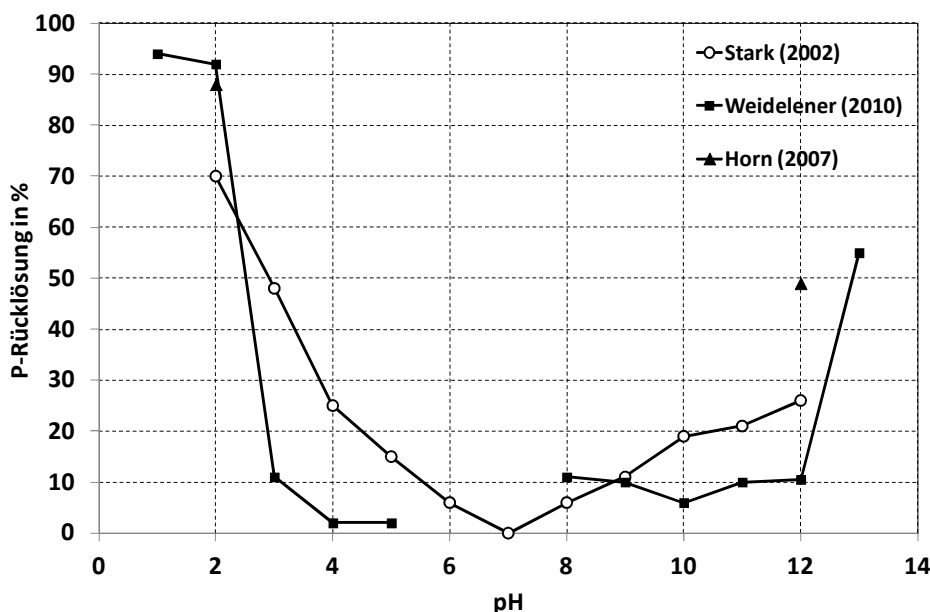


Abb. 2.3: Rücklösung von Phosphor aus Faulschlamm bei unterschiedlichen pH-Werten (nach [115] [113] [104])

Dagegen hat VON HORN [113] die Rücklösung aus Überschussschlamm vergleichend untersucht und berichtet, dass die saure Rücklösung (pH 2) bei Bio-P-Schlamm zu höheren Rücklöseraten (31 bis 71 %, gemessen als P_{ges} im Filtrat) führt als bei Überschussschlamm mit Fällmitteleinsatz (25 bis 60 %). Zu beachten sind dabei die sehr unterschiedlichen Rücklöseraten, die bei gleichbleibendem pH-Wert erreicht werden. Auch zwischen zwei Schlamm, die jeweils aus Kläranlagen mit Fällmitteleinsatz stammen, sind beachtliche Unterschiede im Rücklöseverhalten zu beobachten. Offensichtlich sind bei der chemischen Phosphorrücklösung aus Klärschlamm in Abhängigkeit der Schlammzusammensetzung und eingesetzter Behandlungsverfahren starke Schwankungen zu erwarten. Für eine wirtschaftlich effektive Rückgewinnung sollte der Schlamm daher im Vorfeld bezüglich des Rücklöseverhaltens und des Chemikalienverbrauchs gezielt untersucht werden.

Dass der Chemikalienverbrauch und die erreichbare Phosphorrücklösung stark von der Zusammensetzung des verwendeten Schlamm abhängen, zeigen auch die Untersuchungen von HULTMAN ET AL. [42]. Bei der Gegenüberstellung gleicher Verfahren an unterschiedlichen Standorten wird deutlich, dass die ermittelten Unterschiede hinsichtlich des Chemikalienverbrauchs nicht verfahrens-, sondern schlammbedingt sein müssen (vgl. Abb. 2.4). Außerdem ist zu erkennen, dass zwischen dem Säureverbrauch zur

Rüchlösung und dem Chemikalienverbrauch (Summe der Säure-, Lauge- und Fällmittelverbrauch) zur Rückgewinnung ein linearer Zusammenhang besteht.

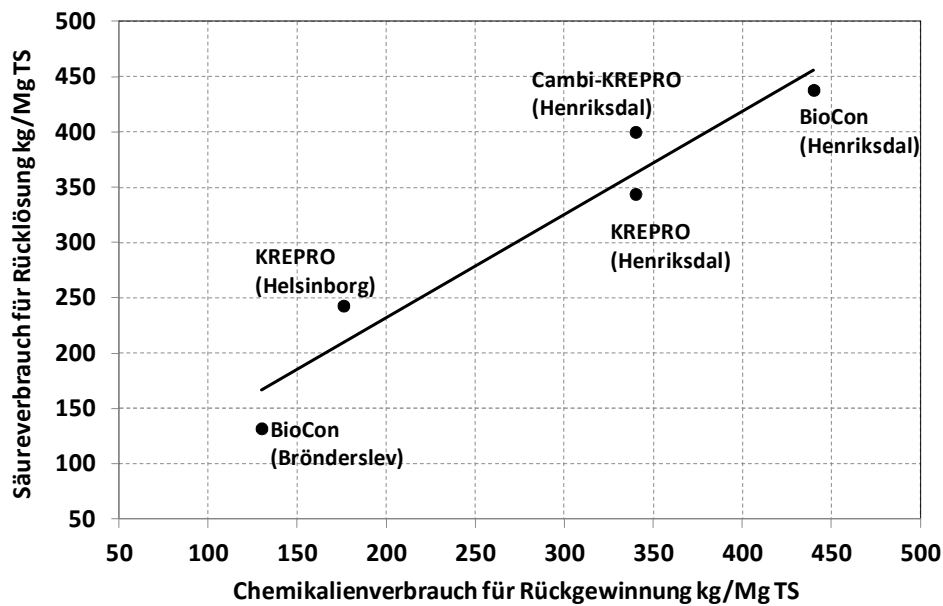


Abb. 2.4: Zusammenhang zwischen Säureverbrauch für die Rücklösung und Chemikalienverbrauch für die Rückgewinnung des Phosphors (nach [42])

Im Rahmen der Untersuchungen von HULTMAN ET AL. [42] wurde ferner das Verhältnis von Eisen zu Phosphor im Schlamm dem gesamten Verbrauch eingesetzter Chemikalien gegenübergestellt (für Rücklösung und -gewinnung eingesetzte Säure- und Lauge-menge). Dabei wurde festgestellt, dass der Gesamtchemikalienverbrauch linear zum Verhältnis Fe : P im verwendeten Schlamm anstieg (vgl. Abb. 2.5).

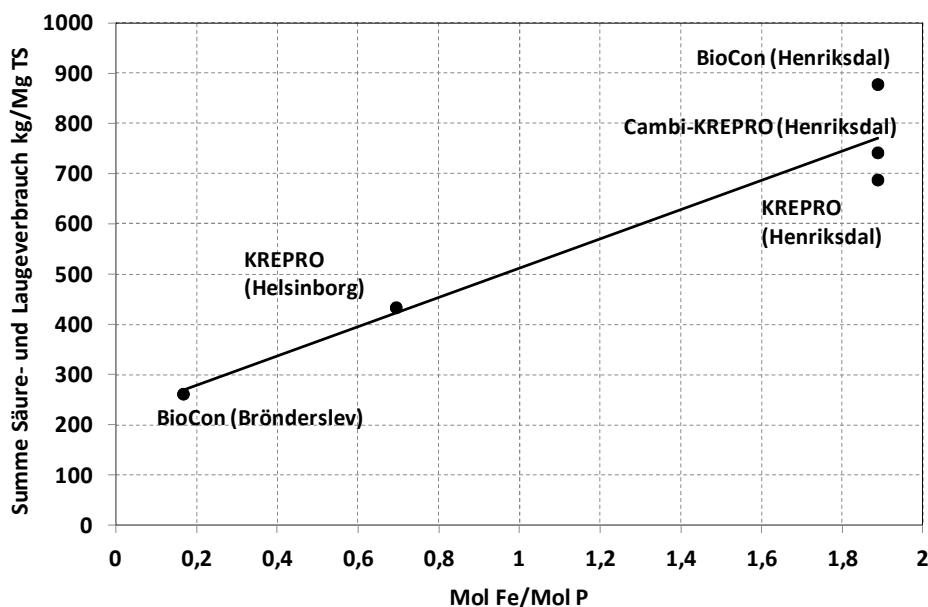


Abb. 2.5: Einfluss des molaren Verhältnisses zwischen Eisen und Phosphor auf die erforderliche Chemikalienmenge (nach [42])

Offensichtlich spielt der Eisengehalt im Schlamm hinsichtlich der Rücklösung und Rückgewinnung des Phosphors eine große Rolle. Obwohl bei den Verfahren zum Teil unterschiedliche Ausgangsmaterialien verwendet werden (z. B. beim *Biocon-Verfahren* Klärschlammaschen und beim *KREPRO-Verfahren* Faulschlämme), liegen die Verbrauchsmengen im selben linearen Zusammenhang zum Verhältnis zwischen Eisen und Phosphor. Dies belegt, dass der Fällmitteleinsatz während der Abwasserreinigung auf ein Minimum reduziert werden sollte, falls im Anschluss eine gezielte Phosphorrückgewinnung durchgeführt werden soll.

STARK [104] untersuchte die Einflüsse der sauren oder alkalischen Behandlung auf die Feststoffkonzentration des Schlamms. Abb. 2.6 lässt erkennen, dass speziell bei den anorganischen Bestandteilen bis zu 60 % der Feststoffe durch eine Ansäuerung des Schlamms in Lösung gebracht werden können. Die Rücklöseraten für die organischen Anteile sind geringer, so dass bei der Säurebehandlung in Summe mit einer 40%igen Abnahme der TR-Konzentration gerechnet werden kann. Die Veränderung der Feststoffkonzentration im alkalischen Bereich ist geringfügig. Außerdem wird deutlich, dass mit steigendem pH-Wert zunächst eine Ausfällung einiger gelöster Schlamminhaltsstoffe stattfindet, die dann wiederum bei weiterer pH-Wert-Erhöhung in Lösung gehen. Wie bereits erwähnt, stammt der untersuchte Schlamm aus einer Kläranlage mit chemischer Phosphatfällung. Bei Schlämmen aus Anlagen mit biologischer Phosphorelimination wird sich der Grad der Feststoffrücklösung etwas verringern. Dennoch kann festgehalten werden, dass die Ansäuerung des Schlamms zu einer Reduktion der zu entsorgenden Klärschlammmenge führt.

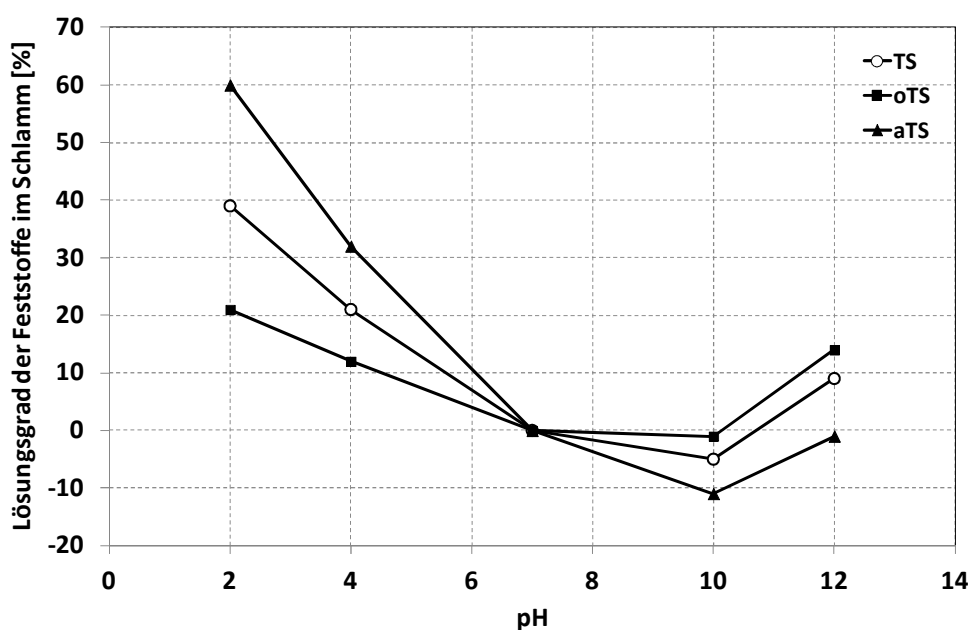


Abb. 2.6: Einfluss des pH-Wertes auf die Feststoffkonzentration im Schlamm [104]

Die nasschemische Extraktion, die zur Phosphorremobilisierung aus Klärschlämmen

eingesetzt wird, kommt auch für die Rücklösung des Phosphors aus der Klärschlammasche in Betracht. Falls der Phosphor erst aus der Klärschlammasche rückgelöst und gewonnen werden soll, ändern sich die Rahmenbedingungen für die saure Rücklösung. Bedingt durch die Umlagerung der Polyphosphate in andere chemische Bindungsformen während der Verbrennung wird die Wasserlöslichkeit des Phosphors nach der Veraschung weiter herabgesetzt [47]. Phosphor verbleibt bei der Monoverbrennung des Klärschlammes als Rückstand in der Asche. Die Phosphorkonzentration kann dabei je nach Betriebsweise und Zulaufparameter der betrachteten Kläranlage zwischen 4 und 8 % variieren [116]. Eisen- und Aluminiumverbindungen verbleiben nach der Verbrennung ebenfalls in der Asche und stammen zum größten Teil aus den zur Phosphorelimination verwendeten Fällmitteln. Bei gezielter Anwendung der weitergehenden biologischen Phosphorelimination kann der Phosphorgehalt der Asche signifikant angehoben werden. Untersuchungen zeigen, dass so durchaus Phosphorkonzentrationen von bis zu 15 % möglich sind [50]. Bei abgebauten Phosphaterzen liegen die Konzentrationen in der gleichen Größenordnung vor (13 bis 17,5 %) [100]. Gegenüber einem entwässerten Schlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 30 % findet in der Regel durch die Verbrennung des Klärschlammes eine Aufkonzentrierung der Phosphorfracht um ca. Faktor 4 bis 6 statt.

Für die Ansäuerung der Klärschlammasche mit dem Ziel der Phosphorrücklösung wird in der Regel Schwefelsäure oder Salzsäure verwendet [42]. Nach der Ansäuerung und der entsprechenden Trennung der Feststoffe enthält das Überstandswasser Phosphorsäure, die mit anderen Ionen, insbesondere aber mit Schwermetallen verunreinigt sein kann [3]. Für eine zweckmäßige Wiederverwertung des Phosphors müssen diese unerwünschten Ionen zunächst entfernt werden. Dies kann u. a. durch einen selektiven Ionenaustausch erfolgen (vgl. Kapitel 2.3.2.2). Mit erneutem Chemikalieneinsatz kann auch nach Einstellung des erforderlichen pH-Wertes eine Schwermetallfällung durchgeführt werden, wobei die entsprechende pH-Wert-Erhöhung teilweise zu erneutem Phosphorausfall führt.

Da sich die in dieser Arbeit vorgestellten Versuche hauptsächlich auf die Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlämmen konzentrieren, wird an dieser Stelle auf die chemische Rücklösung aus Klärschlammaschen nicht weiter eingegangen. Ausführliche Untersuchungen dazu finden sich bei SCHAUM [96] und STARK [104].

2.3.2 Nährstoffrückgewinnung

Für die Rückgewinnung der gelösten Nährstoffe aus wässrigen Prozessströmen oder des Phosphors direkt aus Feststoffen bieten sich unterschiedliche chemische und physikalische Verfahren an, die im Folgenden näher erläutert werden.

2.3.2.1 Fällung und Kristallisation

Fällung ist in der Chemie die Überführung eines gelösten Stoffes in die Feststoffphase. Die Ausfällung des gelösten Stoffes aus einer Flüssigkeit wird dabei entweder durch chemische Reaktionen oder durch Überschreiten des Löslichkeitsprodukts des auszufällenden Stoffes erreicht. Das Löslichkeitsprodukt kann u. a. durch Regulierung des pH-Wertes oder der Temperatur verändert werden.

Bei einer Fällungsreaktion ändert das Fällmittel seine chemische Zusammensetzung. Stoffe, die zur Veränderung des Löslichkeitsprodukts eingesetzt werden, behalten hingegen ihre ursprüngliche Zusammensetzung bei. Die durch Fällungsreaktionen entstandenen Feststoffe werden als Fällprodukt bezeichnet und können, je nach Zusammensetzung, als vollständig oder teilweise unlöslicher Niederschlag in amorpher oder kristalliner Struktur ausfallen [22]. Oft sind die beschriebenen Niederschläge bei Spontanreaktionen zunächst mikrokristallin. Verbleiben diese Niederschläge länger im verwendeten Prozessstrom, können sich durch Umkristallisation stabilere Kristallmodifikationen bilden. [34].

Speziell im Fall des Phosphorrecyclings können mittels magnesiumhaltiger Fällmittel gelöste Phosphat- und Ammoniumionen gleichzeitig in eine ungelöste Verbindung überführt und als Feststoff aus der Flüssigphase abgetrennt werden. Phosphationen alleine bilden u. a. mit Calciumionen bei geeigneten pH-Werten schwerlösliche Niederschläge. Als Fällmittel kommen in der Abwassertechnik zur Nährstofffällung unterschiedliche Stoffe in Frage, wobei die gängigsten Fällmittel Magnesiumchlorid, Kalkmilch, Kalkhydrat, Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxid sind.

Eine oft zur gezielten Rückgewinnung des Phosphors eingesetzte Fällungsreaktion ist die Ausfällung von Magnesiumammoniumphosphat. MAP ist ein weißer, kristalliner Stoff, welcher in seiner äußeren Gestalt dem in der Natur vorkommenden Struvit gleicht. MAP ist beim neutralen pH-Wert im Wasser unlöslich, in schwachen Säuren löst es sich [102]. Die MAP-Fällung setzt bei basischen pH-Werten beim Zusammentreffen der Elemente Magnesium, Ammonium und Phosphat ein. Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet:



Im reinen MAP-Fällprodukt liegt das optimale Verhältnis von Magnesium : Ammonium : Phosphat bei 1 : 1 : 1. Dieses Verhältnis der Stoffe zueinander und der pH-Wert haben einen erheblichen Einfluss auf die MAP-Fällung. Als optimaler pH-Wert finden sich in der Literatur unterschiedliche Angaben, wobei meistens ein pH-Wert zwischen 8,0 und 9,5 empfohlen wird [68]. Die Fällung findet sehr spontan statt und erfordert nur kurze Reaktionszeiten [25].

Im Abwassersektor kommt die MAP-Fällung sowohl zur Nährstoffrückgewinnung als

auch zur Bekämpfung unkontrollierter MAP-Ablagerungen zum Einsatz. Da alle drei Reaktionspartner im Abwasser bzw. Schlamm vorhanden sind (in sehr unterschiedlichen Konzentrationen), setzt die Fällung an unterschiedlichen Stellen der Abwasserreinigungsanlage, insbesondere in der Schlammbehandlungsstufe, selbstständig ein.

Unkontrollierte MAP-Ausfällungen auf kommunalen Kläranlagen führen häufig zu Problemen, die teilweise massive Auswirkungen auf die Betriebstechnik haben. MAP-Ablagerungen können Querschnittsreduzierungen bzw. Verstopfungen in Pumpen, Rohrleitungen und anderen maschinentechnischen Einrichtungen verursachen. Daher wird oftmals mithilfe einer gezielten MAP-Fällung auf betroffenen Anlagen ein aufwändiges und kostenintensives Problem effektiv gelöst. Auch aus diesen Gründen findet die MAP-Fällung in der Praxis immer häufiger Anwendung.

Zur gezielten Fällung können Fällungsreaktoren eingesetzt oder vorhandene Anlagentechniken ausgebaut werden. Für die MAP-Fällung werden Prozessströme verwendet, die ausreichende Phosphor- und Ammoniumgehalte aufweisen. Zur Einstellung des notwendigen stöchiometrischen Verhältnisses wird in der Regel Magnesiumchlorid (MgCl_2), Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) oder Magnesiumoxid (MgO) zusätzlich eingesetzt. Während Magnesiumchlorid gut in Wasser löslich ist, lässt sich Magnesiumoxid im Wasser sehr schwer lösen und erfordert daher lange Reaktionszeiten. Zur Einstellung des erforderlichen pH-Wertes wird in der Regel Natronlauge verwendet [68]. Falls im Anschluss der MAP-Fällung eine weitere Stufe zur Stickstoffrückgewinnung vorgesehen ist oder aus sicherheitstechnischen Gründen eine Ammoniakbildung vermieden werden soll, darf der pH-Wert während der MAP-Fällung pH 9 nicht überschreiten. Da bei höheren pH-Werten das Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht in Richtung Ammoniak verschoben wird, kann es während der Fällung zur Ausgasung des Ammoniums in Form von Ammoniak kommen.

Eine weitere Möglichkeit zur Überführung gelöster Stoffe in ungelöste ist die Kristallisation. Fällung und Kristallisation verlaufen vom Grundprinzip ähnlich und führen beide zur Bildung von Feststoffen aus Lösungen. Bei der Kristallisation muss der auszukristallisierende Stoff eine ausreichend hohe Löslichkeit aufweisen, damit die Feststoffbildung überwiegend in unmittelbarer Nähe der Löslichkeitsgrenze und innerhalb der metastabilen Zone stattfinden kann. Bei der Fällung hingegen ist die Löslichkeit der entstehenden Feststoffe in der Regel sehr gering. Das Fällprodukt ist praktisch unlöslich, so dass die Feststoffbildung über amorphe Zwischenstufen verläuft [34].

Die Kristallisation beschreibt also die Bildung und das Wachstum kristallähnlicher Strukturen infolge chemischer Fällungsreaktionen. Dabei sind die Keimbildung und das Kristallwachstum die wesentlichen Prozesse. Diese beiden laufen in der Regel gleichzeitig ab. Damit eine Kristallisation stattfinden kann, muss zunächst der auszukristallisierende Stoff in der Lösung den Zustand der Übersättigung erreichen. Grundsätzlich wird bei

der Bildung der Kristallkeime zwischen der homogenen und der heterogenen Keimbildung unterschieden. Die homogene Keimbildung beschreibt die Entstehung der Keime direkt aus der übersättigten Lösung und wird auch als spontane Keimbildung bezeichnet. Bei der heterogenen Keimbildung findet die Bildung der Kristallkeime an fremden Phasengrenzen, wie z. B. an Sandkörnern, diversen Anlagenteilen oder anderen kristallinen Impfkernen, statt. Während einer Kristallisation ordnen sich die gelösten Moleküle mit regelmäßigen Abständen in einer symmetrischen Form an und bilden ein Kristallgitter. Falls diese stoffspezifische Anordnung unregelmäßige Abstände zwischen den einzelnen Atomen aufweist, entstehen amorphe Strukturen [99]. Kristalline und amorphe Strukturen entstehen, speziell bei Reaktionen in Abwasserteilströmen, oft zusammen, da in diesen Vielstoffgemischen grundsätzlich mehrere Reaktionen gleichzeitig stattfinden können. Je geringer der amorphe Anteil während der Fällungsreaktion bleibt, desto schneller kann das Kristallwachstum stattfinden. Dies kann zusätzlich beschleunigt werden, indem Impfkristalle wie Calzit, Magnesiumoxid oder Quarzsand der Lösung hinzugefügt werden. Die Kristalle können nach Erreichen der gewünschten Größe durch Filtration, Flotation oder Zentrifugation von der Lösung getrennt werden. Je nach Kristallstruktur können auch sehr kostengünstige Verfahren wie Sedimentation, Siebung oder Tuchfilterung eingesetzt werden. Entstehen die Kristalle zusammen mit anderen Feststoffen oder befinden sie sich bereits in einer Suspension mit anderen Feststoffen, wie z. B. im Klärschlamm, können Hydrozyklone zur Fest/Fest/Flüssig-Trennung eingesetzt werden.

Die Rückgewinnung des Phosphors aus einem Abwasserteilstrom mittels Kristallisation kann u. a. über Calciumphosphatkristallisation erfolgen. Soll aus der Lösung gleichzeitig Stickstoff herauskristallisiert werden, bietet sich die Kristallisation von Magnesiumammoniumphosphat an.

Die in der Abwassertechnik zur Phosphorrückgewinnung eingesetzten Kristallisationsreaktoren werden als Schweb- oder Fließbettreaktoren bezeichnet. Bei einem Fließbettreaktor durchströmt die Flüssigkeit eine Schicht Kristallisationskeime, die in Schwebelage gehalten werden. Dabei kann das Schwebebett (Wirbelschicht) sowohl hydraulisch als auch durch Lufteinsatz erzeugt werden. Aber auch ohne Kristallisationskeime kann ein Schwebebett entstehen. In diesem Fall dienen die anfänglich entstandenen, feinen Kristalle als Aufwuchskörper für weitere Kristalle. In beiden Fällen werden die Kristallkeime in Schwebelage gehalten, damit sich Fällprodukte ungehindert anhaften können. Naturgemäß werden die Kristalle mit wachsender Oberfläche schwerer und können ab einer bestimmten Größe nicht mehr in Schwebelage gehalten werden, so dass sie schließlich sedimentieren. Am Reaktorboden können sie dann aus dem System ausgeschleust werden [114].

Bei einer Fällung entstehen durch Spontanreaktionen Flocken, die, je nach entstande-

nem Fällprodukt, unterschiedliches Wasserbindevermögen aufweisen und teilweise schlecht oder nur langsam sedimentieren. Daher ist für eine Fest/Flüssig-Trennung in der Regel der Polymereinsatz unvermeidbar. Ziel einer Kristallisation ist hingegen die durch Spontanreaktionen entstandenen feinen Flocken zu schweren Kristallen heranzuzüchten, um ein leicht trennbares und direkt z. B. in der Landwirtschaft verwertbares Produkt zu erzeugen. Ein Polymereinsatz ist hier nicht nötig. Die bisherigen Erfahrungen auf mehreren Anlagen, u. a. in Kanada, USA, Niederlande und Japan, belegen, dass diese Technologie bereits problemlos beherrscht wird [12] [33] [76]. Die erreichten Produktqualitäten zeigen eindeutig, dass in Kristallisationsreaktoren sehr reine Calcium- bzw. Magnesiumphosphatprodukte erzeugt werden können. Um die Kristallisation im Reaktor zu fördern, werden die Spontanreaktionen möglichst verlangsamt, indem die Fällung nicht bei optimalen pH-Werten durchgeführt wird, sondern bei solchen, die die Reaktionskinetik verlangsamen. Gleichzeitig wird die Aufenthaltszeit der Kristalle im Reaktor erhöht, damit sich größere Kristalle bilden können. Alle bisher eingesetzten Reaktoren werden von unten nach oben durchströmt. Damit die Kristalle nicht ausgespült werden, müssen die Reaktoren so dimensioniert werden, dass die erreichte Aufstromgeschwindigkeit die Sinkgeschwindigkeit nicht überschreitet. Um verschiedene Kristallgrößen an unterschiedlichen Abschnitten des Reaktors in Schwebelage halten zu können, kann der Reaktor auch aus einzelnen Abschnitten bestehen, die unterschiedlich große Durchmesser aufweisen. Damit kann die Aufstromgeschwindigkeit in den oberen Bereichen des Reaktors verlangsamt werden, so dass feinere Kristalle nicht ausgespült werden.

2.3.2.2 Ionenaustauscher

Ionenaustauscher bestehen überwiegend aus unlöslichen, hochmolekularen Polyelektrolyten. Diese sogenannten Kunstharze sind in der Lage, ihre beweglichen Ionen gegen andere Ionen gleicher Ladung auszutauschen. Ionenaustauscher werden in der Regel als Säulen, die mit Adsorberharzen gefüllt sind, ausgeführt und werden von dem zu behandelnden Medium durchströmt. Die Adsorberharze bestehen meist aus kugelförmigen Kunststoffpartikeln (0,3 bis 2 mm) und werden durch die Copolymerisation von Styrol und Divinylbenzol hergestellt [118]. Die auszutauschenden Ionen werden während des Durchströmens an dem Füllmaterial gebunden. Dabei wird eine bestimmte Stoffmenge von zuvor am Kunstharz gebundenen Ionen in die Lösung abgegeben. Die Eigenschaft des Ionenaustauschens haben die eingesetzten Kunstharze ihrer erheblichen chemischen Reaktivität zu verdanken, welche wiederum aus chemisch hoch aktiven Gruppen resultiert, die in das Harzgerüst eingebaut sind [41]. Als typisches Anwendungsbeispiel aus der Trinkwasseraufbereitung sind Kationen-Ionenaustauscher zu nennen. Diese tauschen zur Enthärtung des Wassers Calciumionen, die im Wasser gelöst sind, gegen Natriumionen, die an den Ionenaustauscher gebunden sind. Wenn der Ionenaustau-

schon vollständig mit den auszutauschenden Ionen belegt ist, muss das Trägermaterial regeneriert werden. Dabei werden die zuvor gebundenen Ionen (im obigen Beispiel Calciumionen) durch das Überangebot einer möglichst hoch konzentrierten Lösung Ionen gleicher Ladung (Natriumchlorid-Lösung) wieder verdrängt. Dieser Regenerierungsvorgang wird auch als „Beladen des Ionenaustauschers“ bezeichnet. Bei der Produktion von Standard-Kationenaustauschern wird von allen Herstellern sulfoniertes, vernetztes Polystyrol verwendet. Solche Kationenaustauscher sind stark sauer. Schwach saure Kationenaustauscher hingegen enthalten als ionenaustauschaktive Gruppe statt Sulfonsäure- (SO_3H) Carboxylgruppen (COOH) [118].

Neben Kationenaustauschern existieren auch Anionenaustauscher, die nach dem gleichen Prinzip negativ geladene Ionen, wie z. B. Chlorid oder Chromat, austauschen können und durch Chlormethylierung sowie Aminierung von Kohlenwasserstoffketten hergestellt werden. Werden zur Aminierung tertiäre Amine eingesetzt, entstehen quartäre Amino-Gruppen und somit stark basische Harze. Werden primäre oder sekundäre Amine zur Aminierung verwendet, entstehen tertiäre Amino-Gruppen, die schwach basische Austauscheigenschaften aufweisen [118]. Kationenaustauscher besitzen saure funktionelle Gruppen, Anionenaustauscher hingegen basisch funktionelle Gruppen.

Kationen- und Anionenaustauscher können in Abhängigkeit ihrer Trägergruppen wie folgt zusammengefasst werden:

- Stark saure Kationenaustauscher besitzen als Trägermaterial Sulfo-Gruppen (SO_3H).
- Schwach saure Kationenaustauscher besitzen als Trägermaterial Aceto-Gruppen (COOH).
- Schwach basische Anionenaustauscher besitzen als Trägermaterial tertiäre Amino-Gruppen ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$).
- Stark basische Anionenaustauscher besitzen als Trägermaterial quartäre Amino-Gruppen ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$).

Aufgrund ihrer chemischen Struktur weisen Ionenaustauscher eine Selektivität gegenüber verschiedenen Ionen auf. Bei unterschiedlichen Ladungen werden Ionen mit der höheren Ladung in der Regel vorrangig ausgetauscht. Bei Gleichwertigkeit der Ladung werden die Ionen mit höheren Ionenradien bevorzugt. Darüber hinaus ist es möglich, unterschiedliche, chemische Gruppen in die Harzmatrix einzubinden und somit hochselektive Adsorberharze für verschiedene Ionen und Anwendungen herzustellen. Dazu zählen z. B. speziell in der Abwassertechnik die selektiven Chelon- und Chelatharze. Diese komplexbildenden Harze werden überwiegend zur Schwermetalltrennung durch im Harz verankerte Gruppen der Aminosäuren eingesetzt [37].

Das Prinzip des Ionenaustauschs wird bereits u. a. bei dem *Biocon-Verfahren* zur

Phosphorrückgewinnung eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird zunächst die Klärschlammasche in einer Mühle zerkleinert. Nach Zugabe von Schwefelsäure und Wasser werden in einer Reihe unterschiedlicher Ionenaustauscher selektiv rückgelöste Stoffe wie Eisenchlorid (FeCl_3), Kaliumhydrogensulfat (KHSO_4) und Phosphorsäure (H_3PO_4) nacheinander aus der Flüssigphase abgetrennt. Durch eine gezielte Auswahl der Austauscherharze können einzelne Ionen so präzise ausgeschleust werden, dass sich in der verbleibenden Flüssigphase fast ausschließlich Schwermetalle befinden [43].

2.3.2.3 Magnetseparation

Die aus der Erzaufbereitung und Metallindustrie seit langem bekannte Magnetseparation kann bei entsprechendem Einsatz eine Alternative zu herkömmlichen Fest/Flüssig-Trennungsverfahren der Abwassertechnik darstellen. Der Vorteil der Magnetseparation liegt in der Selektivität dieses Verfahrens. Einzelne, magnetische Partikel können selektiv aus Vielstoffgemischen abgetrennt werden. Speziell in der Abwassertechnik sind jedoch nicht alle Stoffe für eine magnetische Separation geeignet, da sie keine bzw. nur sehr schwache magnetische Eigenschaften besitzen. Daher müssen die zu trennenden Stoffgruppen zunächst durch den Einsatz weiterer Chemikalien magnetisiert werden. Ist dies sichergestellt, können im Vergleich zu anderen Fest/Flüssig-Trennungsverfahren höhere Durchsatzmengen erreicht werden. Dabei sind auch bei geringen Ausgangskonzentrationen der zu trennenden Stoffe (z. B. 4 bis 5 mg P/l) durchaus Abscheidegrade von bis zu 80 bis 90 % möglich. Besonders zur Abtrennung ferri- oder ferromagnetischer Feinststoffe (u. a. Eisenphosphat) kann die Magnetseparation effektiv eingesetzt werden [29].

Ähnlich wie bei einer Filtration durchströmt das Prozesswasser, aus dem ungelöste Stoffe abgetrennt werden sollen, bei der Magnetseparation eine Filterkammer. Dabei haften magnetische Feststoffe an einer Abscheideeinrichtung, die aus Drahtnetzen oder Stahlwolle hergestellt werden kann und durch ein Hintergrundmagnetfeld aufmagnetisiert wird. Während bei einer Filtration möglichst hohe Packdichten notwendig sind, weist die magnetische Abscheideeinrichtung mit ca. 5 % des durchflossenen Querschnitts einen sehr geringen Füllvolumenanteil auf. Die ständige Generierung des Magnetfelds erfordert jedoch einen hohen Energieaufwand.

Der Einsatz der Magnetseparation zur gezielten Phosphorrückgewinnung wurde bereits in kleintechnischem Maßstab an biologisch gereinigtem Kommunalabwasser untersucht [57]. Dabei wurde dem vorgereinigten Abwasser zunächst ein Fällmittel zugesetzt, um die gelösten Phosphate in eine feste Form zu überführen. Verwendet wurden dazu Eisen- und Aluminiumsalze. Um die magnetischen Eigenschaften der gebildeten Feststoffe zu erhöhen, wurde außerdem feinkörniger Magnetit (Fe_2O_3) verwendet. Durch Zugabe eines Flockungsmittels konnten innerhalb kurzer Zeit Makroflocken gebildet werden,

welche aus dem Magnetit und den Eisen- oder Aluminiumphosphaten bestanden. Bei der eingesetzten Versuchstechnik durchströmt das Flocken-Wasser-Gemisch, nachdem die gelösten Phosphate in eine ungelöste Form überführt wurden, aufwärts die zyklisch arbeitenden Magneten, wobei die Makroflocken durch das aufgebaute Magnetfeld festgehalten werden. Ist ein Fällungsgrad von 70 bis 80 % erreicht, wird der Separator ausgeschaltet. Um die festhaftenden Feststoffe abzuspielen, ist eine Rückspülung erforderlich. Nachträglich muss keine Trennung der ausgetragenen Phosphate und Magnetite vorgenommen werden, da durch die hohe Geschwindigkeit der Rückspülung eine automatische Trennung vollzogen wird. Anschließend werden die Magnetite in den Kreislauf zurückgeführt. Da die Untersuchungen an der entsprechenden Versuchsanlage auf einen sehr hohen Energieeinsatz deuteten, wurde das beschriebene Verfahren jedoch bisher nur im kleintechnischen Maßstab umgesetzt [39].

2.3.2.4 Nanofiltration

Die Nanofiltration wird als druckgetriebenes Membran-Trenn-Verfahren beispielsweise zur Abtrennung mehrwertiger Ionen aus einer Flüssigkeit angewandt und kommt häufig bei der Trinkwasseraufbereitung zum Einsatz [20]. Sie eignet sich ebenfalls für die Reinigung von Phosphorsäurelösungen [66]. Zu diesem Zweck wird die Nanofiltration bei pH Werten < 2 durchgeführt, da die Phosphorsäure in diesem sauren Milieu fast vollständig undissoziiert vorliegt. Somit ist ein Passieren des Nanofilters für die Phosphorsäure möglich, während unerwünschte Stoffe, wie z. B. Schwermetalle, zurückgehalten werden [70]. Verantwortlich für eine effektive Trennung ist die hohe Ionenselektivität der eingesetzten Membrane. Diese wiederum entsteht durch die auf der Membran liegenden negativen Ladungsgruppen, die aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen mehrwertige Ionen daran hindern, die Membran zu durchfließen. Dahingegen können einwertige Salze ungehindert passieren. Diese Eigenschaft der Nanofiltration wird beim *LOPROX-Verfahren* zur Phosphorrückgewinnung eingesetzt. Nach der Rücklösung des Phosphors aus dem Klärschlamm durch eine Niederdrucknassoxidation werden die Schwermetalle beim *LOPROX-Verfahren* aus der Flüssigphase mittels Nanofiltration abgetrennt. Da die Nassoxidation im sauren pH-Bereich stattfindet, wird während dieser Filtration Phosphorsäure als Permeat zurückgewonnen [13].

2.3.2.5 Solventextraktion

Die Solventextraktion ist ein Verfahren, das zur Flüssig/Flüssig-Trennung eingesetzt wird. Häufig wird diese Verfahrensweise zur Abtrennung von Metallionen und Metallkomplexen aus Lösungen verwendet. Metalle weisen in verschiedenen Flüssigkeiten unterschiedliches Lösungsverhalten auf. Diese einfache, chemische Eigenschaft wird bei der Solventextraktion genutzt, um verschiedene, gelöste Komponenten gezielt voneinander zu trennen. In der Regel werden zwei Flüssigkeiten eingesetzt, die sich auf-

grund ihrer Dichteunterschiede nicht vermischen lassen. In jeder der Flüssigkeiten können andere Metallkomplexe gelöst werden [95]. Dieses Prinzip wird u. a. beim *PASCH-Verfahren* zur Trennung der Schwermetalle aus dem phosphathaltigen Prozessstrom eingesetzt. Das Phosphat wird dabei zunächst aus der Klärschlammasche durch einen Säureaufschluss zurückgelöst. Jedoch gehen dadurch auch Schwermetalle in die gelöste Phase über, so dass diese zunächst entfernt werden müssen, um ein verwertbares Düngeprodukt herstellen zu können. Dafür wird eine Solventextraktion angewandt, bei der aus dem Filtrat der Rücklösungsstufe eine Trennung der Schwermetalle, wie Zink, Eisen, Cadmium, Blei und Kupfer, stattfindet. Organische Komplexbildner werden eingesetzt, um die Metalle in einer organischen Phase anzureichern, die anschließend abgetrennt werden kann. Als Raffinat verbleibt eine Lösung, welche hauptsächlich Phosphor, Aluminium, Calcium und Magnesium enthält. Aus diesem Raffinat wird anschließend ein Dünger zurückgewonnen, indem der pH-Wert angehoben wird. Das Endprodukt ist eine Mischung aus Calcium-, Aluminium- und Magnesiumphosphaten [71].

2.3.2.6 Adsorption

Unter dem Begriff *Adsorption* wird allgemein die Anlagerung gelöster Stoffe an Oberflächen fester Körper verstanden. Prinzipiell lassen sich diverse gelöste organische und anorganische Stoffe auf diese Weise aus Flüssigkeiten trennen. Das Wirkungsprinzip der Adsorption beruht auf Oberflächenkräften des Adsorbens, so dass für eine effektive Trennung nur Materialien in Frage kommen, die hohe spezifische Oberflächen aufweisen. In Bezug auf die Phosphorrückgewinnung ist die Aktivtonerde (poröses Aluminiumoxid) von vielen möglichen und untersuchten Sorptionsmitteln besonders gut geeignet. Die Aktivtonerde entsteht aus der thermischen Behandlung Aluminiumhydroxids ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und weist spezifische Oberflächen von 250 bis 350 m^2/g auf. Zur Regeneration der Aktivtonerde wird verdünnte Natronlauge eingesetzt, wobei für den erneuten Einsatz eine anschließende Neutralisation stattfinden muss [20].

Die Adsorption und Trennung des Phosphats aus dem Kläranlagenablauf wird im Rahmen des Forschungsprojektes *RECYPHOS* untersucht. Dieses Projekt konzentriert sich auf die Phosphatrückgewinnung im dezentralen Kleinkläranlagenbereich mithilfe eines Adsorptionsmoduls. Dabei wird Phosphat an körniger Aktivtonerde (Al_2O_3) adsorbiert, die erschöpfte Aktivtonerde anschließend mittels Natronlauge regeneriert und durch Kohlensäure neutralisiert. Im letzten Schritt wird der gelöste Phosphor durch Kalkeinsatz als Calciumphosphat aus der Regenerationslösung ausgefällt. Die Aktivtonerde und die Natronlauge werden im Kreislauf geführt. Das Endprodukt weist einen Phosphatgehalt von 6 bis 15 % auf. Das untersuchte Verfahren wurde bereits auf der Kläranlage Berlin-Ruhleben im halbtechnischen Maßstab getestet [39]. Als Nachteil dieses Verfahrens wird insbesondere auf die aufwendige Aufbereitung der Aktivtonerde hingewiesen [85].

2.3.3 Direkte Verwertung thermisch vorbehandelter Schlämme

Aufgrund der Verminderung des organischen Feststoffanteils findet während der Klärschlammverbrennung eine Aufkonzentrierung des Phosphors statt. Daher können Klärschlammaschen einen Phosphoranteil von bis zu 15 % aufweisen. Im Folgenden wird auf die Eignung der Klärschlammasche als Sekundärrohstoff für die Herstellung von phosphorhaltigen Düngemitteln eingegangen. Zudem werden die Möglichkeiten der direkten landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlammaschen diskutiert.

2.3.3.1 Verwendung von Klärschlammasche in der Phosphorindustrie

Zur Düngemittelherstellung werden beim *Thermphos-Verfahren* Phosphaterze bei 1.500 bis 1.800 °C im Lichtbogenofen aufbereitet. Der weiße Phosphor wird während der thermischen Behandlung über die Gasphase abgeschieden und erfasst. Während des Aufbereitungsprozesses kommen zudem Koks als Reduktionsmittel und Siliciumdioxid zur Schlackebildung zum Einsatz. Als Nebenprodukt entsteht eine Schlacke, die vorwiegend aus Calciumsilikaten besteht und im Straßenbau eingesetzt werden kann. Klärschlammaschen aus Monoverbrennungsanlagen können bei diesem Prozess ebenfalls eingesetzt werden und bieten somit die Möglichkeit in der Produktionskette teilweise die verwendeten Phosphaterze zu ersetzen. In diesem Fall werden Klärschlammaschen und Phosphaterze vor der thermischen Behandlung vermischt, so dass an die eingesetzten Aschen in der Regel dieselben Anforderungen gestellt werden wie an die verwendeten Phosphaterze.

Abgebautes Phosphaterz enthält üblicherweise zwischen 13 und 17,5 % Phosphor [99]. Für den Einsatz beim *Thermphos-Verfahren* sollte der Phosphoranteil der Klärschlammasche mindestens 11 % betragen. Da bei der elektrochemischen Phosphataufbereitung die Entstehung von Ferrophosphor die Phosphorausbeute vermindert, wird der Prozess durch vorhandene Eisenionen erheblich beeinflusst. Daher werden Eisenionen sowohl im Phosphaterz als auch in der einzusetzenden Klärschlammasche als Störionen betrachtet. Während der Aufbereitung fällt Ferrophosphor als separate Schlacke mit einem Phosphorgehalt von ca. 25 % an. Diese Schlacke wird von der Firma *Thermphos* nicht weiterverarbeitet und an die Stahlindustrie verkauft [100] [99]. Falls die Klärschlammasche in dieser phosphorverarbeitenden Industrie Einsatzfelder finden soll, darf ein Eisengehalt von max. 1 % nicht überschritten werden [32]. Phosphaterze weisen in der Regel deutlich geringere Eisenkonzentrationen auf [3].

Die Schwermetallverunreinigungen der Klärschlammasche nehmen bei der Aufbereitung ebenfalls signifikanten Einfluss auf die Produktqualität. Da z. B. Zink unter den reduzierenden Ofenbedingungen leicht flüchtig wird, gelangt es während der thermischen Weiterverarbeitung der Klärschlammasche in den Gaskreislauf und wird dann mit dem Staub abgeschieden und zurückgeführt. Dadurch kann sich Zink im Ofen anreichern

[98]. Dies gilt ebenfalls für andere flüchtige Metalle wie Blei und Cadmium, wobei deren Konzentrationen im Schlamm in der Regel geringer sind. Desweiteren führen hohe Kupfergehalte zur Anreicherung des Kupfers in der Ferrophosphorschlacke und mindern den ohnehin geringen Wert dieser Schlacke weiterhin. Dadurch wird die Verwendung in der Stahlindustrie erschwert. Aluminium hingegen stört den Prozess nicht und kann die Siliciumdioxid-Zugabe substituieren.

Die Klärschlammasche kann auch zunächst mit weiteren phosphorhaltigen Materialien gemischt und anschließend verarbeitet werden. Doch auch hier muss auf Störionen geachtet werden. SCHIPPER ET AL. [100] berichten, dass organisches Material den Prozess negativ beeinflusst, und empfehlen einen Kohlenstoffgehalt in der Asche von höchstens 5 %. Stickstoff stört aufgrund der NO_x -Bildung bei der thermischen Behandlung und führt zu Emissionsproblemen. Aus diesem Grund sind MAP oder MAPhaltige Fällprodukte für diesen Prozess nicht geeignet. Zudem sollte das Material getrocknet sein, da der Energieverbrauch sonst deutlich ansteigt. Feuchte Materialien könnten gegebenenfalls in geringen Mengen beigemischt werden.

In Tab. 2.2 sind typische Konzentrationen für einige Inhaltsstoffe von Klärschlammaschen angegeben, die aus Anlagen mit Phosphatfällung bzw. Bio-P-Anlagen in den Niederlanden stammen, wo auch die Firma *Thermphos* ihren Sitz hat. Sie werden mit Qualitätsanforderungen verglichen, welche das *Thermphos-Verfahren* an das einzusetzende Material stellt [50]. Während Fällschlamm die Anforderungen nicht erfüllen kann und für einen Einsatz nicht geeignet ist, erreicht Bio-P-Schlamm die Anforderungen hinsichtlich des Phosphorgehalts. Die Metallgehalte liegen jedoch immer noch über den Anforderungen, so dass solche Schlämme dem Verfahren nur in einem begrenzten Umfang zugeführt werden können. Die Firma *Thermphos* nimmt lediglich Klärschlammaschen an, welche geringe Schwermetallkonzentrationen aufweisen und aus Kläranlagen stammen, die zur Phosphorfällung gezielt Aluminium- oder Calciumsalze verwenden [100].

Tab. 2.2: Typische Phosphor- und Metallgehalte von Schlämmen und Fällprodukten in den Niederlanden im Vergleich zu den Anforderungen des *Thermphos-Verfahrens* [50]

| | P₂O₅ (g/kg Asche) | Eisen (mg/kg Asche) | Zink (mg/kg Asche) | Kupfer (mg/kg Asche) |
|---|---|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Klärschlammasche Phosphatfällung (PS und ÜSS) | 190 | 100 | 3500 | 1600 |
| Klärschlammasche Biologische P-Elimination (ÜSS) | 360 | 16 | 3100 | 1500 |
| Anforderungen der Phosphatproduktion (Thermphos) | > 250 | < 10 | < 1000 | < 500 |

2.3.3.2 Verwendung von Klärschlammasche in der Landwirtschaft

Bei der Verbrennung von Klärschlamm werden die Schwermetalle, bis auf die wenigen flüchtigen wie z. B. Quecksilber, analog zu Phosphor aufkonzentriert. Dies ist ein entscheidender Nachteil für die landwirtschaftliche Verwertung der Klärschlammasche. Vorteilhafterweise werden organische Schadstoffe und pathogene Keime durch eine Verbrennung vollständig zerstört. Für eine eventuelle landwirtschaftliche Verwertung kommen jedoch nur Klärschlammaschen in Betracht, die niedrige Schwermetallgehalte aufweisen. Entscheidend ist zudem die Pflanzenverfügbarkeit des in der Klärschlammasche gebundenen Phosphors. Die Bindungsform des Phosphors in der Klärschlammasche bestimmt dabei den Grad der Pflanzenverfügbarkeit.

MATSUO [69] hat die Wasserlöslichkeit des Phosphors aus veraschten, reinen Bio-P-Schlämmen untersucht und festgestellt, dass der im Ausgangsschlamm als Polyphosphat eingelagerte Phosphor nach der Verbrennung als anorganisches Polyphosphat vorliegt und sich teilweise mit Wasser auswaschen lässt. Beobachtet werden konnte, dass neben dem Phosphor auch Magnesium- und Kaliumionen teilweise in Lösung gegangen sind. Bei Aschen, die auch Eisen enthielten, wurde die Phosphatrücklösung hingegen stark unterdrückt. Je höher die Wassertemperatur eingestellt wurde, desto höhere Phosphorrücklöseraten konnten erreicht werden. Bei Temperaturen bis 53 °C konnten keine ortho-Phosphate in der Lösung analysiert werden, wobei ab 86 °C ein Großteil des gemessenen Gesamtposphats aus ortho-Phosphat bestand. Durch die Temperaturerhöhung findet offensichtlich, neben der Erhöhung der gelösten Phosphorkonzentration, auch eine Umwandlung der anorganischen Polyphosphate in ortho-Phosphate statt. Die für die Verbrennung gewählte Temperatur beeinflusst scheinbar ebenfalls die Löslichkeit des Phosphors in der Klärschlammasche. Aus der Asche, die bei 670 °C im Ofen erzeugt wurde, konnten 50 bis 100 % mehr Phosphor rückgelöst werden, als aus der Asche, die bei 1.000 °C verbrannt wurde. Die maximalen Rücklöseraten wurden jedoch erst nach 4 bis 12 Tagen erreicht [69]. Der hohe Zeitaufwand und die erforderlichen, hohen Wassertemperaturen erschweren eine großtechnische Umsetzung dieses Ansatzes. Steht Abwärme standortnah zur Verfügung, kann u. U. die Rücklösung wirtschaftlich effektiver umgesetzt werden.

Ein weiteres wichtiges Kriterium, welches sowohl die Rücklösung aus der Klärschlammasche als auch die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors bestimmt, ist der Eisengehalt der Asche. Zwar wird in Deutschland die biologische Phosphorelimination auf Kläranlagen vermehrt eingesetzt, doch reine Bio-P-Schlämme fallen selten an. Oft enthalten die Klärschlämme aus unterschiedlichen Gründen (vgl. Kapitel 2.3.1.1) signifikante Eisenmengen. Zudem kommt es bei der anaeroben Stabilisierung der Klärschlämme durch Rücklösungs- und Ausfällungsvorgänge zur Umlagerung der Polyphosphate in andere chemische Bindungsformen [47], wobei auch Eisenphosphat ausfällt. Aufgrund

der schlechten Wasserlöslichkeit des Eisenphosphats im neutralen bis leicht sauren Milieu kann auch der darin enthaltene Phosphor nicht durch Wassereinsatz gelöst werden. Um Eisenphosphat aufzulösen, ist der Einsatz von Säuren unvermeidbar. Eisenphosphat lässt sich z. B. zu 100 % in neutralem Ammoniumcitrat und zu 30 % in 2%iger Zitronensäure lösen. Pflanzenversuche haben gezeigt, dass Phosphor aus Eisenphosphat, im Vergleich zu Kunstdünger, wesentlich langsamer aufgenommen werden kann. Das Wachstum der Pflanzen wird dadurch deutlich verlangsamt. Der pH-Wert des Bodens hat dabei einen großen Einfluss auf die Aufnahmekapazität. Daher bietet sich die Verwendung des Eisenphosphats als Dünger nur begrenzt oder eventuell in Kombination mit anderen Düngern an [88]. Insgesamt ist der landwirtschaftliche Einsatz von Klärschlammaschen aufgrund der schlechten Phosphorverfügbarkeit und der hohen Schwermetallbelastung stark eingeschränkt.

2.3.4 Schadstoffe und Störionen in der Nährstoffrückgewinnung

Während der Nährstoffextraktion aus Klärschlämmen gehen, je nach eingesetztem Verfahren, in der Regel neben den Nährstoffen auch weitere Stoffe in Lösung, die u. a. ein hohes Schadstoffpotenzial besitzen oder im Anschluss an die Extraktion die Stufe der Rückgewinnung negativ beeinflussen können.

Im Hinblick auf die landwirtschaftliche Verwertung stellen u. a. Schwermetalle unerwünschte Ionen dar, deren Anreicherung im Boden vermieden werden sollte. Die im Abwasser gelösten Schwermetalle fallen während der anaeroben Stabilisierung größtenteils als schwer lösliche Sulfide aus. Neben sehr schwer löslichen Verbindungen, wie z. B. Kupfersulfid, bilden sich dabei auch weniger schwer lösliche Verbindungen, wie z. B. Nickelsulfid oder Zinksulfid. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten dieser Verbindungen liegen nach einer Nährstoffremobilisierung je nach eingesetztem Verfahren auch unterschiedliche, gelöste Schwermetallkonzentrationen vor [60]. Im Klärschlamm liegen Schwermetalle neben der sulfidischen auch in der hydroxydischen Form vor.

Speziell bei der Ansäuerung des Faulschlammes werden Schwermetallverbindungen in Abhängigkeit des erreichten pH-Wertes rückgelöst [72]. Die frei gewordenen Schwermetalle können nach einer Fest/Flüssig-Trennung mittels einer Sulfid- oder Hydroxidfällung erneut ausgefällt und aus dem Prozessstrom entfernt werden. Auf die sulfidische Schwermetallfällung wird in Kapitel 6.2 näher eingegangen. Für die Abtrennung der Schwermetalle kommen neben der Fällung auch Solventextraktion oder Membranfiltration in Frage. Diese beiden Verfahrensvarianten verursachen laut BARTH ET AL. [7] im Vergleich zu der sulfidischen Fällung geringere Kosten. Beide Verfahren beruhen auf dem Prinzip der Schwermetallionenaufnahme in einem flüssigen Ionenaustauscher. Sie haben sich in der Industrieabwasserreinigung bewährt; vor allem kommen sie zur Abtrennung von Zink zum Einsatz. Bei Abwässern, die mit organischen Stoffen belastet

sind, wird die Anwendung erschwert, besonders wenn gleichzeitig geringe Schwermetallkonzentrationen vorliegen.

Desweiteren können Schwermetalle mittels thermischer Oxidation aus dem Klärschlamm extrahiert werden. Bei 150 bis 160 °C und pH 1 bis 2 können die sulfidisch gebundenen und damit ausgefällten Schwermetalle zu den entsprechenden Sulfaten aufoxidiert werden, welche gut wasserlöslich sind [122] [3]. Dann liegen die Schwermetalle jedoch zusammen mit den Nährstoffen in Lösung vor und müssen vor der Rückgewinnungsstufe aus der Flüssigphase entfernt werden. Dazu können klassische Festbett-Ionenaustauscher eingesetzt werden, deren Aufbau und Wirkungsweise in Kapitel 2.3.2.2 ausführlich erläutert wurde.

Gemeinsames Merkmal aller oben genannten Verfahren ist die Kostenintensivität. Zudem muss jedes Verfahren aufgrund der sehr hohen Anzahl anderer Inhaltsstoffe sowohl im Abwasser als auch im Klärschlamm jeweils vor dem Einsatz auf seine tatsächliche Effektivität untersucht werden.

Während der chemischen Extraktion des Schlamms werden neben Nährstoffen und Schwermetallen weitere Metalle aus der Feststoffphase in eine gelöste Form überführt. Eisen, Magnesium und Calcium lassen sich dabei im Gegensatz zu anderen Metallen wesentlich leichter rüchlösen. Daher liegen diese Stoffe nach einer chemischen Extraktion, selbst bei einer geringen Ansäuerung des Schlamms, in signifikanten Mengen in der Flüssigphase vor. Für eine anschließende Nährstoffrückgewinnung sind Magnesium- und Calciumionen vorteilhaft. Da in der Regel ohnehin Calcium- bzw. Magnesium(ammonium)phosphate als phosphorhaltige Recyclingprodukte bevorzugt ausgefällt werden, können die gelösten Calcium- und Magnesiumionen zusätzlich zu dem eingesetzten Fällmittel zur Ausfällung der Phosphationen verwendet werden.

Die Anwesenheit der Eisenionen stellt im Gegensatz zu Calcium und Magnesium jedoch hinsichtlich der Nährstoffrückgewinnung ein gewisses Hindernis dar. Bisher konnten sich die aus Abwasser zurückgewonnenen Produkte überwiegend im landwirtschaftlichen Sektor durchsetzen. Die landwirtschaftliche Verwertbarkeit der zurückgewonnenen Produkte steht daher bei vielen Verfahren im Vordergrund, was eine möglichst hohe Pflanzenverfügbarkeit des im jeweiligen Produkt gebundenen Phosphors erfordert. Eisenphosphatverbindungen sind schwer lösliche, stabile Verbindungen und eignen sich für den landwirtschaftlichen Einsatz weniger. Daher sollte der Anteil des Eisenphosphats im herzustellenden Recyclingprodukt im Vergleich zu Calcium- und Magnesiumphosphat möglichst gering gehalten werden. Doch wenn Eisen gemeinsam mit Phosphor in Lösung vorliegt, ist die Anzahl der Verfahren begrenzt, mit denen es aus dem jeweiligen Stoffstrom separiert werden kann, ohne dabei die Phosphationen mit abzutrennen.

Eine Möglichkeit, Eisenionen gesondert zu separieren, bietet die sulfidische Fällung.

Nach der sauren Extraktion des Schlamms sind für eine anschließende separate Fällung der gelösten Eisenionen die Zugabe an Sulfidionen als Fällmittel und eine Anhebung des pH-Wertes erforderlich. Untersuchungen von GÜNTHER [36] belegen allerdings, dass ein Teil des Phosphors, der während der anfänglichen Ansäuerung zurückgelöst wird, während dieser Sulfidmetallfällung unkontrolliert wieder ausfällt. Die für die sulfidische Fällung erforderliche pH-Anhebung sorgt dafür, dass Phosphor bevorzugt mit allen drei Stoffen (Eisen, Magnesium, Calcium) unlösliche Verbindungen eingeht und zusammen mit den Eisensulfiden ausgefällt wird. GÜNTHER [36] ermittelte für diese separate, sulfidische Metallfällung eine Verlustrate für Phosphor von ca. 35 %. Desweiteren können laut WEIDELNER [115] u. a. Komplexbildner, wie z. B. Zitronensäure, eingesetzt werden, die verhindern, dass sich Eisen- mit Phosphorionen binden. Seine Untersuchungen zeigen, dass diese Option zwar technisch effektiv umgesetzt werden kann, jedoch gleichzeitig zu enorm hohen Zusatzkosten von bis zu 26 €/kg P führt [115].

2.3.5 Zusammenfassung der Nährstoffrecycling-Technologien

Die bislang zur Nährstoffrückgewinnung entwickelten Verfahren konzentrieren sich überwiegend auf die Rückgewinnung des Phosphors. Auf Anlagen mit MAP-Fällung oder -Kristallisation wird neben Phosphor auch partiell Stickstoff zurückgewonnen. Eine gezielte, erhöhte Stickstoffrückgewinnung ist nur in einzelnen Fällen vorhanden. Dabei sind die Ammoniakstrippung und die anschließende saure Wäsche die am häufigsten verwendeten Technologien. Bei der Phosphorrückgewinnung werden neben MAP auch Calciumphosphatverbindungen ausgefällt oder auskristallisiert. Da in der Regel davon ausgegangen wird, dass die erzeugten Produkte eher in der Landwirtschaft als in der Industrie eine adäquate Verwendung finden, wird auf eine möglichst hohe Pflanzenverfügbarkeit der erzeugten Produkte großer Wert gelegt. So werden Aluminium- oder Eisenphosphatverbindungen in nur wenigen Fällen zur Rückgewinnung herangezogen.

Generell können die bisher zur Nährstoffrückgewinnung eingesetzten oder entwickelten Ansätze in Verfahren unterteilt werden, die entweder Nährstoffe aus der flüssigen Phase zurückgewinnen oder die die Extraktion und Rückgewinnung der Nährstoffe aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen umsetzen. Der Einsatz der Klärschlammaschen schließt allerdings eine Rückgewinnung des Stickstoffs aus, da sich dieser während der Verbrennung verflüchtigt.

Auffallend ist, dass sich Rückgewinnungsanlagen trotz intensiver, langjähriger Forschung im deutschen Abwassersektor noch nicht durchsetzen konnten. Dies erklärt sich u. a. dadurch, dass die Kosten für die Rückgewinnung durch den Marktwert der Nährstoffe noch nicht zu decken sind. Zudem zögern viele Entscheidungsträger aufgrund der teilweise komplexen Technologien, Rückgewinnungsverfahren umzusetzen.

Kristallisationsreaktoren werden im Vergleich zu anderen Rückgewinnungsverfahren

weltweit am häufigsten eingesetzt. Die gute Entwässerbarkeit und optische Qualität des erzeugten Produkts sprechen für dieses Verfahren. Kristallisationsanlagen, die momentan auf dem Markt zu finden sind, werden überwiegend im Anschluss der anaeroben Schlammstabilisierungsanlagen installiert und können aufgrund des hohen pH-Wertes des Zentratwassers auf den Laugeeinsatz verzichten. Kristallisationsreaktoren werden auch bereits in hochkonzentrierten Teilströmen (in Bezug auf Phosphor) in Industriebetrieben eingesetzt, da höhere Phosphorkonzentrationen im verwendeten Prozessstrom zu geringeren Gesamtkosten des Verfahrens führen.

In den folgenden Tabellen werden die bisher entwickelten, teilweise großtechnisch umgesetzten Verfahren und einige Ansätze, die sich im Projektstadium befinden, zusammengefasst. Tab. 2.3 zeigt die Verfahren, die zur Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen eingesetzt werden und Tab. 2.3 konzentriert sich auf die Rückgewinnung aus der Flüssigphase.

Tab. 2.3: Verfahren zur Nährstoffrückgewinnung aus der Feststoffphase

| Verfahren | Produkt | | | | Kurzbeschreibung | Entwicklungsstand/Einsatzorte |
|-------------------|---------|------|------|------|--|---|
| | MAP | Al-P | Ca-P | Fe-P | | |
| Seaborne | X | | X | X | Saurer Aufschluss des Faulschlammes und chemische Rücklösung des Phosphors, anschließende MAP-Fällung und Ammoniakstrippung | großtechnisch: KA Gifhorn halbtechnisch: Fa Seaborne, Owschlag Labormaßstab: ISWW TU BS |
| Peco | X | | | | Biologische Rücklösung des Phosphors durch eisen-reduzierende Bakterien, anschließende MAP-Fällung mit Meerwasser | Labormaßstab: TU-Braunschweig, Institut für Siedlungswasserwirtschaft |
| ASH DEC | | | X | | Thermochemische Behandlung der Asche bei 1.000 °C, Zugabe von Chlorträgern, Abtrennung der gasförmigen Schwermetalle | Pilotanlage: Versuchsanstalt ARP / ECV Leoben / Österreich |
| SEPHOS | | | X | | Saurer Aufschluss der Asche, anschließende AlPO_4 -Fällung durch pH-Anhebung, ggf. Trennung des Al durch Laugeeinsatz und anschl. CaPO_4 -Fällung | Labormaßstab: IWAR TU Darmstadt |
| Mephrec | | | X | | Klärschlamm, Asche und Zement werden brikettiert, Schmelzvergasung bei 2.000 °C im Schachtofen, Trennung der Erzeugung einer P-haltigen Schlacke | halbtechnisch: TU Bergakademie Freiberg |
| PASCH | X | X | X | | Saurer Aufschluss der Asche, anschließende Trennung der Organik und Schwermetalle mittels einer mehrstufigen Solventextraktion, P-Rückgewinnung durch pH-Anhebung | Labormaßstab: ISA RWTH Aachen im Projektstadium |
| Kemira KREPRO | | | | X | Saure Extraktion und thermische Behandlung (140 °C unter Druck) des eingedickten Schlammes, Fällung des rückgelösten Phosphors mittels Eisen | Pilotanlage: Helsingborg / Schweden |
| Aqua Reci Prozess | | | X | | Oxidation organischer und anorganischer Stoffe bei 375 °C und 220 bar (überkritischer Zustand, org. Stoffe gasförmig, Metalloxide und Phosphor als Feststoffe, Reststoffe in Lösung), alkalische P-Rücklösung aus der entstehenden Asche | halbtechnisch: Karlskoga / Schweden |

Fortsetzung der Tab. 2.3: Verfahren zur Nährstoffrückgewinnung aus der Feststoffphase

| Verfahren | Produkt | | | | Kurzbeschreibung | Entwicklungsstand/Einsatzorte |
|---|--|------|------|------|--|---|
| | MAP | Al-P | Ca-P | Fe-P | | |
| Stuttgar-ter Ver-fahren | X | | | | Saurer Aufschluss des Faulschlamm und chemische Rücklösung des Phosphors, Komplexierung der Ei-sen- und Aluminiumionen anschließende MAP-Fällung | halbtechnisch: ISWA, Uni Stuttgart |
| Eberhard | | | X | | Aufschluss der KS-Asche in Säure, anschl. Trennung der Schwermetalle mittels Ionenaustauscher oder sul-fidischer Fällung, P-Fällung mit Kalkmilch | Labormaßstab: Eberhard Re-cycling AG, Kloten / Schweiz |
| Fix-Phos | | | X | | Kristallisation von Ca-P auf CSH-Phasen, Rückge-winnung des in der Faulung in die wässrige Phase abgegebenen Phosphors | Labormaßstab: IWAR TU Darmstadt |
| SESAL-Phos | | | X | | Saure Eluation der KS-Asche, nach Abtrennung des Eluats Zugabe von NaOH zur Auflösung der Al-P, Ab-trennung des basisch gelösten P und Al und Fällung von Ca-P, Weiterverwendung des gelösten Alumini-ums als Fällmittel | Labormaßstab: IWAR TU Darmstadt |
| LOPROX/PHOXNAN | H ₃ PO ₄ | | | | Niederdruck-Nassoxidation im LOPROX-Reaktor bei 160 – 200 °C und 16 – 20 bar, anschl. Feststoffab-trennung und Nanofiltration zur Phosphorrückgewin-nung | Labormaßstab: ISA RWTH Aachen im Projektstadium |
| BioCon | KHSO ₄ FeCl ₃ H ₃ PO ₄ | | | | Saurer Aufschluss der Klärschlammasche, sequentiel-le Rückgewinnung von Eisenchlorid, Kaliumhydro-gensulfat und Phosphorsäure in einer Kolonne Ionen-austauscher | halbtechnisch: WWTP Aalborg / Dänemark |
| EPHOS | PO ₄ | | | | Elektrotechnische Rückgewinnung aus Klärschlamm-maschen, Anreicherung der anionischen Phosphation-en im Anolyt durch ein erzeugtes elektrisches Feld | Labormaßstab: Josef-Vogl-Technikum, Bayerisches Lan-desamt für Umwelt, Augsburg |
| ATZ-Eisenbad-reaktor | P-reiche Schlacke als Mineral-dünger | | | | Schmelzmetallurgisches Verfahren, Zerlegung orga-nischer Schlamminhaltsstoffe bei 1.500 °C, Bidlung einer Schlacke aus Metalloxiden, Lösung des P ₂ O ₅ im Eisenbad, Erzeugung einer P-Schlacke aus dem Ei-senbad und der Schlacke | größtechnische Versuchsanla-ge: ATZ Entwicklungszentrum, Sulzbach-Rosenberg |
| Phosphor angereicher-te Konverterschlacke | | | | | Verschmelzung der Klärschlamm- und Tiermehla-schen bei 1.600 °C mit Konverterschlacke und Um-wandlung des Apatits zu Calciumsilicaphosphat und Erhöhung der Pflanzenverfügbarkeit | Labormaßstab: FEhS - Institut für Baustoffforschung und Ar-beitsgemeinschaft Hüttenkalk e. V., Duisburg |
| Thermphos | | | | | Einsatz eisenarmer Klärschlammaschen in der Phos-phorindustrie als Ersatz für Rohphosphat | Vlissingen / Niederlande |
| Kemira KemiCond | | | | | P-Rücklösung aus FS, kombinierbar mit Rückgewin-nungsverfahren, saure Extraktion und anschließende Oxidation des Faulschlamm | größtechnische Pilotanlage: Käppala / Schweden |
| CAMBI | | | | | Thermodruckhydrolyse des Schlamm, P-Rücklösung aus Rohschlamm oder ÜSS, kombinierbar mit Rück-gewinnungsverfahren | mehrere großtechnische Anla-gen in Belgien, Dänemark, Großbritannien, Irland, Japan, Norwegen, Polen, USA |

Tab. 2.4: Verfahren zur Nährstoffrückgewinnung aus der Flüssigphase

| Verfahren | Produkt | | | | Beschreibung | Stand / Einsatzorte |
|----------------------------|---------|------|------|------|--|---|
| | MAP | Al-P | Ca-P | Fe-P | | |
| Crystalactor | X | | X | | Kristallisation der PO_4 -(NH_4)-Ionen mittels Mg- oder Ca-Ionen, Pelletbildung auf Aufwuchskörpern, hydraulische Wirbelschicht | größentechnisch: Madison / USA, Nanjing / China, Geestmerambacht / Niederlande, Westerbrok / Niederlande |
| Ostara | X | | | | Kristallisation der PO_4 - und NH_4 -Ionen mittels Mg-Ionen, Pelletbildung ohne Aufwuchskörper, hydraulische Wirbelschicht | größentechnisch: Portland, York, Suffolk / USA, Edmonton / Kanada; halbtechnisch: Vancouver / Kanada; Derby, London / Großbritannien |
| Unitika Phosnix | X | | | | Kristallisation der PO_4 - und NH_4 -Ionen aus der flüssigen Phase mittels Mg-Ionen, Pelletbildung ohne Aufwuchskörper, Wirbelschicht durch Lufteintrag | größentechnisch: Shimane, Fukuoka, Osaka / Japan |
| Treviso-Anlage | X | | X | | Kristallisation der PO_4 -(NH_4)-Ionen mittels Mg-Ionen, Pelletbildung auf Quarzsand im Fließbettreaktor, CO_2 -Strippung zur pH-Anhebung | größentechnisch: Treviso / Italien |
| CSIR Wirbelschichtreaktor | X | | X | | Kristallisation der PO_4 -(NH_4)-Ionen mittels Mg- oder Ca-Ionen, Pelletbildung auf Quarzsand, hydraulische Wirbelschicht | Labormaßstab: Pretoria / Südafrika |
| Kurita Festbett | | | X | | Kristallisation der PO_4 -Ionen mittels Ca-Ionen auf einem Festbett aus Rohphosphat-Partikeln | Labormaßstab: Osaka / Japan |
| Sydney Water Board Reactor | X | | X | | Kristallisation der PO_4 -Ionen mittels Ca- und Mg-Ionen auf einem Festbett aus Magnesiumoxid | Labormaßstab: Sydney / Australien, großtechnische Pilotanlage: Warriewood / Australien |
| Airprex | X | | | | Fällung und Kristallisation der PO_4 - und NH_4 -Ionen mittels Mg-Zugabe aus Faulschlamm, CO_2 -Strippung zur pH-Anhebung, optionaler Hydrozykloneinsatz zur Trennung der MAP-Kristalle aus dem Faulschlamm | größentechnisch: Berlin Wassertmannsdorf, Niesverband / Deutschland |
| Prisa | X | | | | P-Rücklösung durch verlängerte Voreindickung des Bio-P-Schlammes, Fällung der PO_4 - und NH_4 -Ionen mittels MgO aus tuchgefiltertem Zentratwasser und Schlammwasser der Voreindickung, NaOH-Einsatz zur pH-Anhebung | Labormaßstab: Darmstadt / Deutschland |
| Multiform Harvest | X | | | | Kristallisation der PO_4 - und NH_4 -Ionen mittels MgCl_2 , Pelletbildung ohne Aufwuchskörper, hydraulische Wirbelschicht | größentechnisch: Kartoffelverarbeitung in Caldwell, Idaho; Molkerei in Snohomish County; in Bau-phase: WWTP City of Boise, Idaho; Schweinehof in Südost Virginia; Halbtechnisch: Molkerei in Washington State; 3 Schweinehöfe in Virginia / USA |
| Phostrip | | | X | | Verlegung des Bio-P-Beckens in den Rücklaufschlammstrom, anschließende Fällung des aus ÜSS rückgelösten Phosphors mit Kalk | größentechnisch: 14 Anlagen in USA, 9 in Italien, 4 in Österreich (1 stillgelegt), 2 in Deutschland (beide stillgelegt) |

Fortsetzung der Tab. 2.4: Verfahren zur Nährstoffrückgewinnung aus der Flüssigphase

| Verfahren | Produkt | | | | Beschreibung | Stand / Einsatzorte |
|-----------------------------------|-------------------------|------|------|------|---|---|
| | MAP | Al-P | Ca-P | Fe-P | | |
| Nishihara Kristallisationsreaktor | X | | | | Kristallisation der PO_4 - und NH_4 -Ionen aus Zentratwasser mittels Meerwasser, Pelletbildung ohne Aufwuchskörper, Wirbelschicht durch Lufteintrag | halbtechnisch: KA Hiagari, Kitakyushu, Japan |
| P-ROC | | | X | | Anbindung und Kristallisation von Phosphationen an Calcium-Silikat-Hydrat (CSH) Körner, die dem entsprechenden Prozessstrom beigemischt werden | halbtechnisch: Karlsruher Institut für Technologie, Deutschland |
| Magnet-separator | | X | | X | Fällung der Phosphationen im Ablauf der Kläranlage und Bindung an ein magnetisches Trägermaterial (Fe_2O_3) | 1991 im Labormaßstab erprobt, keine weiteren Umsetzungen |
| REM/NUT | X | | | | Rückgewinnung der Nährstoffe NH_4 , K, HPO_4 aus dem Ablauf der KA durch selektiven Ionenaustausch und anschl. Fällung aus der Regenerationslösung | halbtechnisch: KA Bari, Italien Labormaßstab: Dep. of Civil a. Environmental Eng., Lehigh University, PA USA |
| RECYPHOS | | | X | | Adsorptionsmodul zur selektiven Phosphatrückgewinnung aus Abwasser, vorrangig im dezentralen Kläranlagenbereich | im Projektstadium |
| PHOSIEDI | H_3PO_4 | | | | Erfassung des Phosphors durch einen phosphatselektiven Ionenaustauscher und anschließende Rückgewinnung mittels Elektrodialyse | Labormaßstab: Karlsruher Institut für Technologie im Projektstadium |

3 Zielsetzung der Arbeit

Weltweit steigt die landwirtschaftliche Produktion und analog dazu gewinnen Pflanzennährstoffe stetig an Wert. Dies trifft insbesondere auf den Phosphor zu, dessen verfügbare Ressourcen begrenzt sind. Der Klärschlamm aus der biologischen Abwasserreinigung stellt für Nährstoffe wie Phosphor und Stickstoff eine Senke dar. Daher gewinnen Verfahrenstechniken, die zur Schadstofftrennung und Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlämmen eingesetzt werden können, zunehmend an Bedeutung und sind vermehrt Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Trotz der Vielzahl der durchgeführten Arbeiten ist die Anzahl der großtechnischen Anwendungen jedoch begrenzt. Dies liegt teilweise an der aufwendigen technischen Umsetzung der entwickelten Verfahren, größtenteils jedoch an deren Wirtschaftlichkeit, die mit der industriellen Düngemittelproduktion noch nicht konkurrieren kann.

Den maßgeblichen Kostenfaktor der Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlämmen bildet der erforderliche Betriebsmitteleinsatz. Der übliche Weg der Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlämmen führt über eine chemische Rücklösung und anschließende separate Rückgewinnung mittels Nährstofffällung bzw. -kristallisation. Beide Verfahrensschritte erfordern einen hohen Chemikalieneinsatz. Zudem wird bei einer chemischen Extraktion neben den Nährstoffen auch Eisen zurückgelöst, welches während der Nährstofffällung mit Phosphor reagiert. Die Qualität des hergestellten Düngemittels wird dadurch u. U. verringert, da Eisenphosphat im Vergleich zu den üblichen Sekundärdüngemitteln eine geringere Pflanzenverfügbarkeit aufweist.

Auf der Kläranlage Gifhorn wird seit 2006 unter dem Namen *Seaborne* eine großtechnische Anlage zur Nährstoffrückgewinnung aus Faulschlämmen betrieben und wissenschaftlich untersucht. Auf den großtechnischen Erfahrungen aufbauend, die auf dieser Anlage gesammelt werden, setzt sich die vorliegende Arbeit zum Ziel, in Laboruntersuchungen eine optimale Betriebsweise für die bestehende Anlage zu entwickeln, die schließlich auch großtechnisch umgesetzt wird. Darüber hinaus werden alternative Verfahrenstechniken untersucht, die teils zur technischen und teils zur wirtschaftlichen Optimierung bestehender Nährstoffrecyclinganlagen eingesetzt werden können. Abschließend werden alle untersuchten Verfahrenstechniken einer Wirtschaftlichkeitsanalyse unterzogen und vergleichend bewertet. Die Untersuchungen gliedern sich insgesamt wie folgt:

Teil 1: Auswertung der Betriebsdaten der großtechnischen Anlagentechnik

Basis der Untersuchungen bilden die Erkenntnisse aus dem Betrieb der Seaborne-Anlage. Insofern wird diese eingangs ausführlich beschrieben und der Anlagenbetrieb ausgewertet. Technische Schwachstellen der eingesetzten Verfahrenstechnik, die während des langjährigen Betriebs der Anlage aufgetreten sind, werden ebenfalls erläutert.

Anschließend werden Ergebnisse von Laborversuchen vorgestellt, die zur systematischen Untersuchung der Anlagentechnik durchgeführt wurden.

Teil 2: Laborversuche zur Untersuchung bzw. Optimierung der Anlagentechnik

2.a Chemische Nährstoffrücklösung aus Faulschlamm; Rücklöseverhalten der Klärschlamminhaltstoffe und Chemikalienverbrauch

Die Laborversuche zur chemischen Nährstoffrücklösung sollen Aufschluss über das Rücklöseverhalten der Klärschlamminhaltstoffe geben. Desweiteren soll der damit verbundene, erforderliche Chemikalieneinsatz quantifiziert werden. Voruntersuchungen und großtechnische Beobachtungen führten zu der Annahme, dass die Phosphorrücklösung unter vollständig anaeroben Bedingungen effektiver verläuft. Eisen wird während der Faulung größtenteils zu zweiwertigem Eisen(II) reduziert. Wird eine Rücklösung gezielt unter anaeroben Bedingungen durchgeführt, so wird aufgrund der deutlich besseren Löslichkeit des zweiwertigen Eisens (verglichen mit Eisen(III)) mutmaßlich eine höhere Phosphorrücklösung aus Eisenphosphaten erzielt. Daher werden die Rücklöseversuche unter gezielt anaeroben Bedingungen durchgeführt. Diese Versuche sollen die in der Literatur zu findenden Ergebnisse zur chemischen Rücklösung ergänzen, da diese nicht unter Luftausschluss durchgeführt wurden.

2.b Gezieltes Ausschleusen des Störions Eisen

Eigene Voruntersuchungen zeigten, dass speziell Eisenionen die Nährstoffrückgewinnung negativ beeinflussen. Eisen wird in der Regel bei einer chemischen Remobilisierung des Phosphors in Lösung gebracht. Während der Nährstofffällung oder -kristallisation zur Herstellung direkt verwertbarer Düngemittel treten Eisenionen dann als Konkurrent zu eingesetzten Fällmitteln auf und bilden schwer lösliche Eisenphosphatverbindungen. Dies grenzt die Einsatzmöglichkeiten des Endprodukts signifikant ein und wird daher möglichst vermieden. In der hier vorgestellten Arbeit wird untersucht, ob durch eine sulfidische Fällung Eisenionen während der chemischen Extraktion im Schlamm fixiert werden können. Dazu werden Untersuchungen vorgestellt, die eine simultane Fällung der Eisenionen während des chemischen Aufschlusses ermöglichen. Die unter Luftausschluss durchgeführten Versuche dienen zur systematischen Untersuchung der optimalen Reaktionsbedingungen dieser Methode. Zusätzlich wird überprüft, ob Eisenionen auch mit Hilfe des kostengünstigeren Betriebsmittels Wasserstoffperoxid im Schlamm fixiert werden können. Diese Methode der Eisenentfernung findet bereits bei der Trinkwasseraufbereitung Anwendung [75]. Untersucht wird, ob eine Übertragung dieses Verfahrens in den Bereich der Klärschlammbehandlung technisch und wirtschaftlich möglich ist.

2.c Alternative Verfahren zur Nährstoffrücklösung

Insgesamt ist der chemische Aufschluss des Klärschlammes mit einem hohen Chemikalienverbrauch verbunden. Außerdem muss für die anschließende Nährstoffrückgewin-

nung der zuvor gesenkte pH-Wert erneut angehoben werden, wodurch die Betriebsmittelkosten weiter steigen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden daher zwei alternative Verfahrensvarianten untersucht, die ebenfalls eine effektive Nährstoffrücklösung gewährleisten und gleichzeitig auf den Chemikalieneinsatz verzichten:

- *Mikrobielle Eisenreduktion zur Phosphorrücklösung aus Überschussschlämmen*

Als weitere alternative Verfahrensvariante zur Phosphorrücklösung wird eine biologische Phosphatremobilisierung aus eisenphosphathaltigen Schlämmen mit dem Ziel des Erreichens einer erhöhten Phosphorrücklösung aus eingedicktem Überschussschlamm untersucht. Erwartet wird, dass während dieses Prozesses Eisen ebenfalls mobilisiert und in die gelöste Phase überführt wird. Untersucht werden soll, ob dreiwertiges Eisen(III) im anaeroben Milieu von Mikroorganismen als terminaler Elektronenakzeptor zur Oxidation organischer Verbindungen eingesetzt werden kann. Dabei wird überprüft, inwiefern Eisen(III) zu Eisen(II) reduziert wird und ob gleichzeitig ein Anstieg der gelösten Phosphatkonzentration zu verzeichnen ist. Es wird vermutet, dass, neben einer gewissen Rücklösung biologisch gebundenen Phosphors, hauptsächlich das im Zuge der chemischen Phosphatfällung zuvor fixierte Eisenphosphat durch eisenreduzierende Mikroorganismen in die Flüssigphase überführt wird. Als organisches Substrat für die Reaktion kommt der eingedickte Überschussschlamm selbst als leicht verfügbares Substrat in Betracht. Zudem werden Primärschlamm, Saccharose und Essigsäure als weitere externe Kohlenstoffquellen untersucht.

- *Thermisch-mechanischer Überschussschlammaufschluss zur Nährstoffrücklösung*

Der thermisch-mechanische Aufschluss von Überschussschlämmen ist ein bereits bekanntes Verfahren zur Klärschlamm-desintegration [5]. In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen, die die Verbesserung der Entwässerungseigenschaften der verwendeten Schlämme und die Erhöhung der Energieausbeute in der anschließenden Faulung belegen. Aufgrund dieser positiven Effekte wurde dieses Verfahren bereits mehrmals großtechnisch umgesetzt [51]. Vermutet wird, dass während des Prozesses neben Kohlenstoffverbindungen auch Nährstoffe in Lösung gebracht werden. Das Verfahren wird jedoch bisher nicht vorrangig als eine mögliche Stufe eines Nährstoffrecyclingkonzeptes betrachtet. Es existieren bereits Arbeiten, die sich mit der Rücklösung der Nährstoffe aus Klärschlamm infolge der thermisch-mechanischen Desintegration befassen, doch beziehen sich die Untersuchungen auf die gelöste Nährstofffraktion nach der anschließenden Faulungsstufe [53]. Untersucht wurden bisher die gelösten Nährstoffgehalte vor der Desintegrations- und nach der Faulungsstufe. In dieser Arbeit hingegen sollen die unmittelbar nach der thermisch-mechanischen Desintegration erreichbaren Rücklöseraten aufgeschlüsselt werden. Außerdem sollen die gelösten Nährstoffkonzentrationen ebenfalls nach

entsprechender Faulung der verwendeten Schlämme analysiert und somit der Einfluss der anaeroben Stabilisation auf die gelösten Nährstoffgehalte ermittelt werden.

2.d Alternative Betriebsmittel zur Nährstoffrückgewinnung

Zwei alternative Verfahren werden untersucht, die zur Reduzierung des Chemikalieneinsatzes während der Nährstoffrückgewinnung eingesetzt werden können.

- *Meerwasser als alternative Magnesiumquelle*

Für die Nährstofffällung ist ein signifikanter Ressourcenverbrauch, wie Magnesium- oder Calciumsalze, als Fällmittel unvermeidbar. Diese Fällmittel müssen in der Regel zugekauft werden, was zu einer Erhöhung der Betriebskosten führt. Dagegen enthält natürliches Meerwasser bereits hohe Mengen gelöster Magnesium- und Calciumionen. Besonders in küstennah gelegenen Kläranlagen könnte Meerwasser günstig zur Nährstofffällung eingesetzt werden. Nicht allein wegen der besseren Verfügbarkeit der gelösten Ionen, sondern auch im Sinne der Ressourcenschonung ist der Einsatz von Meerwasser zur MAP-Fällung von besonderem Vorteil. Daher soll in der vorliegenden Arbeit die MAP-Fällung aus unterschiedlichen Abwasserteilströmen mittels Meerwasser als Betriebsmittel untersucht und in die Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen einbezogen werden.

- *Kohlendioxidstrippung zur pH-Wert-Erhöhung*

Kohlendioxidstrippung ist im Bereich der Trinkwasseraufbereitung ein bekanntes und bewährtes Verfahren. Auch im Rahmen der Phosphorrückgewinnung wird diese Methode bereits unter dem Namen *Airprex* angewandt [121]. Beim *Airprex-Verfahren* wird der Faulschlamm unmittelbar nach Entnahme aus dem Faulturm einer Luftstrippung unterzogen. Dabei wird durch das Ausgasen des CO_2 der pH-Wert angehoben. In der vorliegenden Arbeit werden die Einsatzmöglichkeiten und Grenzen der Kohlendioxidstrippung zur pH-Wert-Anhebung auch in anderen Prozessströmen der Abwasserbehandlung untersucht. Aufgeschlüsselt werden soll, in welchem Maße dadurch der Laugeeinsatz in unterschiedlichen Zentratwässern verringert werden kann.

Teil 3: Großtechnische Umsetzung einer entwickelten Optimierungsmaßnahme und Auswertung der modifizierten Verfahrensweise

Ziel der Untersuchungen war es, u. a. eine im labormaßstab untersuchte Optimierungsmaßnahme schließlich auch großtechnisch umzusetzen. Da die hohe Eisenrücklösung während der Extraktion auf der Seaborne-Anlage zu technischen Problemen führte, die in Kapitel 4 ausführlich erläutert werden, wird die in Laborversuchen untersuchte sulfidische Eisenfixierung auf die Großtechnik übertragen.

Teil 4: Wirtschaftlichkeitsanalyse der untersuchten Verfahrenstechniken

Schließlich werden für alle untersuchten Verfahrensweisen die Kosten, die für eine großtechnische Umsetzung erforderlich sind, aufgeschlüsselt. Dabei werden die einzelnen untersuchten Techniken kombiniert und zu unterschiedlichen Verfahrensweisen zusammengestellt. Anhand eines Fallbeispiels werden für mögliche Verfahrenskombinationen mehrere Szenarien definiert und jeweils einer Wirtschaftlichkeitsanalyse unterzogen. Anhand der definierten Szenarien werden für mehrere unterschiedliche Verfahrensweisen aus Investitions- und Betriebskosten Produktionskosten ermittelt, welche für die Herstellung eines landwirtschaftlich verwertbaren Düngemittels anfallen würden. Abb. 3.1 gibt einen Überblick zu allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

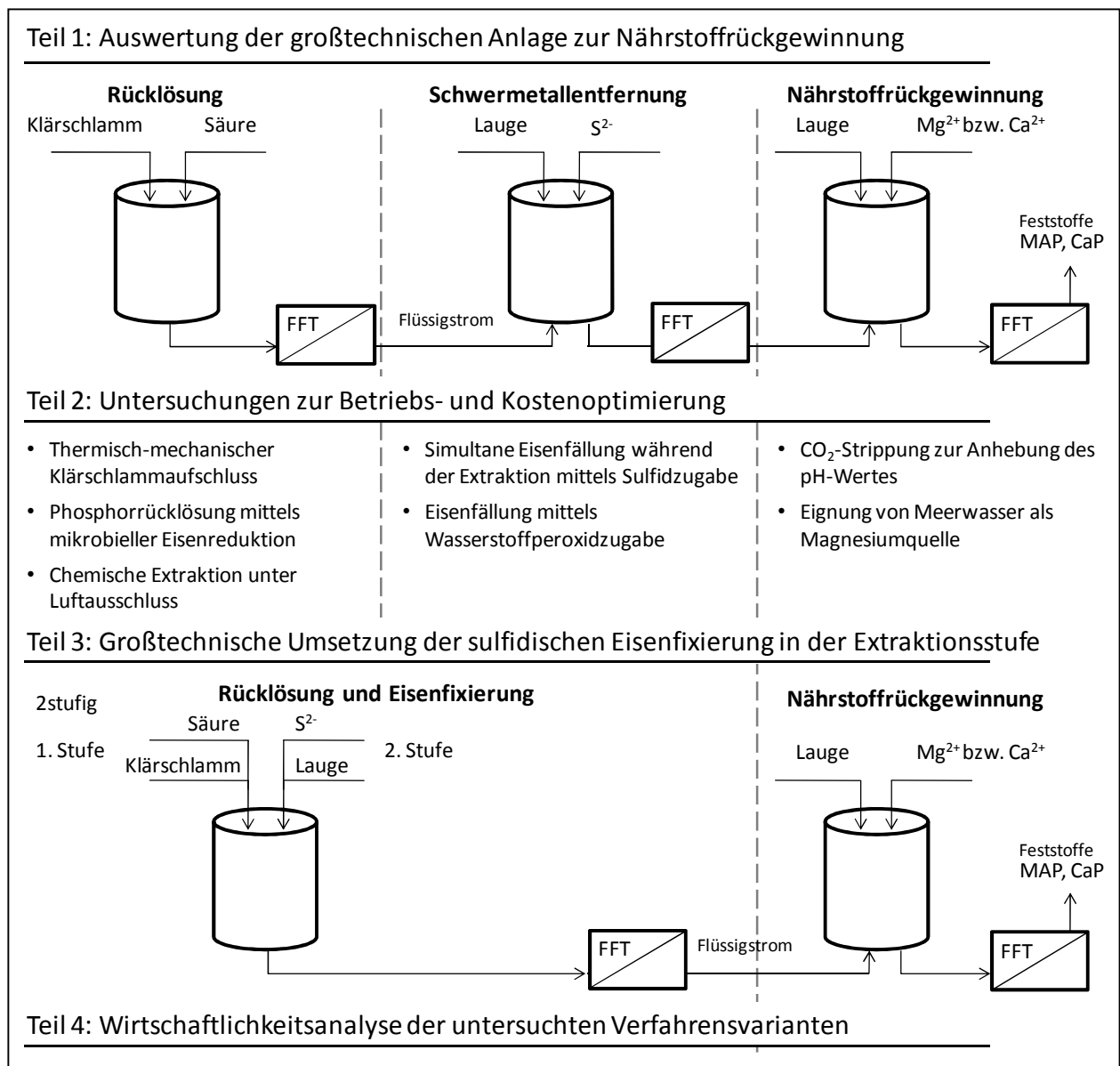


Abb. 3.1: Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen

4 Großtechnische Nährstoffrückgewinnung aus Faulschlamm

In diesem Kapitel wird der dreijährige Betrieb einer großtechnischen Anlage zur Nährstoffrückgewinnung aus Faulschlämmen dargestellt und ausgewertet. Die vorgestellte Verfahrenstechnik sieht vor, dass aus dem ausgefaulten Klärschlamm in vier verschiedenen Prozessstufen zunächst die Schadstoffe entfernt und anschließend die Nährstoffe mittels MAP-Fällung sowie Ammoniakstrippung zurückgewonnen werden.

Die untersuchte, großtechnische Anlage (Seaborne-Anlage) zum Nährstoffrecycling befindet sich auf der Kläranlage Gifhorn, welche aus einer mechanischen und anschließenden biologischen Reinigungsstufe (Belebtschlammverfahren) besteht und auf 50.000 EW ausgelegt ist (vgl. Abb. 4.1). Die Kläranlage verfügt über Nitrifikations- sowie simultane Denitrifikationsstufen und ist für die Phosphorelimination mit einer Bio-P-Anlage ausgestattet. Mittels Eisenchloridsulfat wird neben der biologischen Phosphoreliminierung eine simultane Phosphorfällung durchgeführt. Die auf der Anlage anfallenden Primär- und Überschussschlämme werden nach der Eindickung zusammen in einer anaeroben Stabilisierungsanlage im mesophilen Temperaturbereich ausgefault. Der Faulung werden als Co-Substrate Fette aus Fleischereibetrieben der Region zugeführt (ca. 30 m³/d). Täglich fallen auf der Kläranlage ca. 120 m³ Faulschlamm an, welcher vollständig der Seaborne-Anlage zugeführt wird.

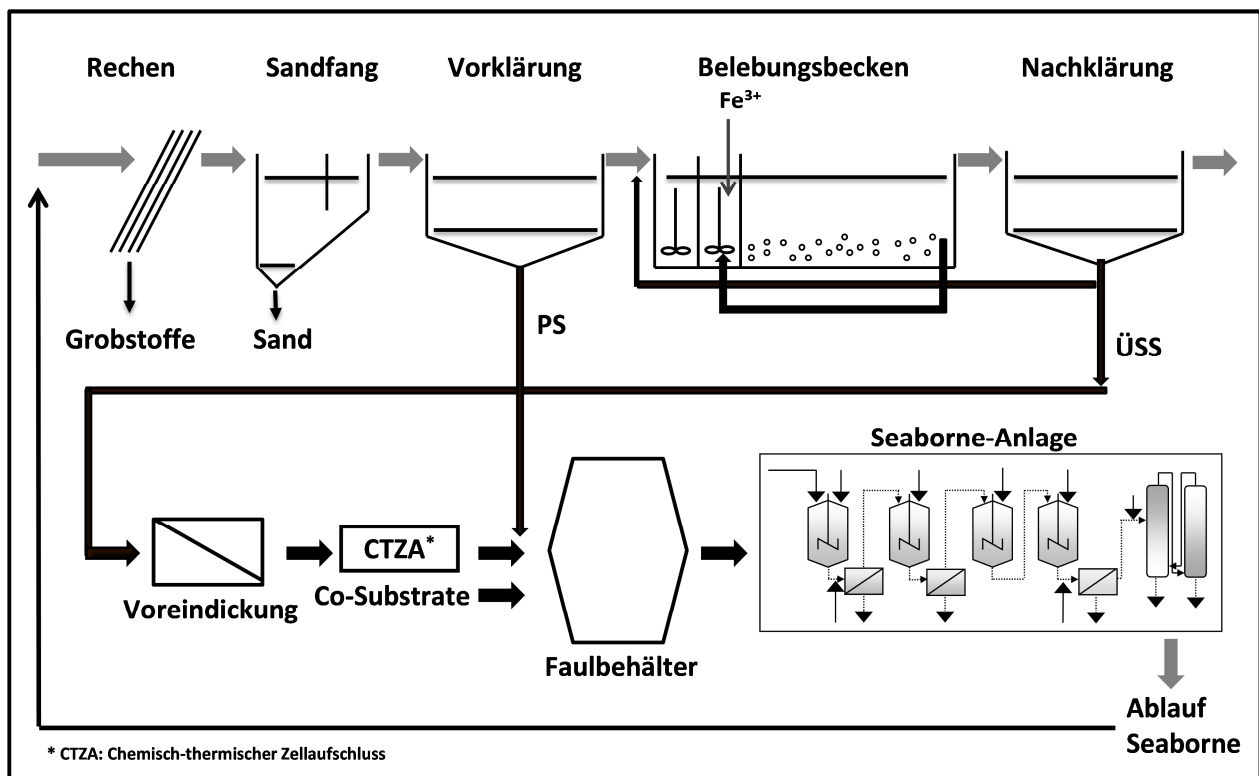


Abb. 4.1: Aufbau der Kläranlage Gifhorn ([37], verändert)

Die auf der Kläranlage Gifhorn installierte Verfahrenstechnik zum Nährstoffrecycling

wurde ursprünglich von der Firma Seaborne entwickelt, jedoch während der Planungs- und Bauphase sowie nach Inbetriebnahme der Anlage mehrmals in ihrer Funktionsweise verändert. Trotz der Abweichungen von der als Pilotanlage in Owschlag (Firmenstandort Seaborne) gebauten Verfahrensweise wird im Folgenden die in Gifhorn installierte Anlage weiterhin als Seaborne-Anlage bezeichnet.

4.1 Eingesetzte Verfahrenstechnik

Die Verfahrenstechnik der Seaborne-Anlage besteht aus folgenden Komponenten:

1. **Extraktionsstufe:** Rücklösung der festen mineralischen Schlamminhaltsstoffe durch Ansäuerung, anschließende Fest/Flüssig-Trennung durch eine Zentrifuge
2. **Schwermetallfällung:** Anhebung des pH-Wertes und sulfidische Fällung der Schwermetalle, anschließende Fest/Flüssig-Trennung durch einen Fließbandfilter
3. **Nährstoffrückgewinnungsstufe 1 (NRS 1):** MAP-Fällung durch Anhebung des pH-Wertes und Mg-Zugabe, anschließende Fest/Flüssig-Trennung (Zentrifuge)
4. **Nährstoffrückgewinnungsstufe 2 (NRS 2):** Ammoniakstrippung und saure Wäsche zur Rückgewinnung des Ammoniakgases als Diammoniumsulfat

Der Faulschlamm wird in der Seaborne-Anlage in der ersten Prozessstufe (Extraktion) mittels Schwefelsäure angesäuert. Die Ansäuerung findet in luftdicht verschlossenen Edelstahlbehältern statt, welche jeweils ein Volumen von 16 m³ aufweisen. Um das gasförmige, während der chemischen Reaktionen entstehende Kohlendioxid und ggf. Ammoniak auffangen zu können, verfügen alle Behälter der Seaborne-Anlage über eigene Abzugseinrichtungen. Die Schwefelsäuredosierung wird über ein Online-pH-Messgerät reguliert, welches mit einer am unteren Drittel des Behälters installierten pH-Sonde verbunden ist. Die 96%ige Schwefelsäurelösung wird dem Behälter solange zugeführt, bis die Sonde den Ziel-pH-Wert anzeigt. Während der Säurezugabe wird der Faulschlamm ständig mit Hilfe eines Rührwerks gemischt. Die saure Extraktion führt dabei zur Rücklösung der im Klärschlamm gebundenen Nährstoffe und Metalle. Anschließend sieht die Verfahrenstechnik die Ausfällung der Schwermetalle mittels Natriumsulfidzugabe vor. Nach der Schwermetallfällung sollen gelöste Phosphor- und Stickstoffverbindungen vollständig zurückgewonnen werden. Dazu wird zunächst eine MAP-Fällung (bei pH 9) mittels Magnesiumhydroxidzugabe und anschließend eine Ammoniakstrippung (bei pH 11) verbunden mit einer sauren Wäsche des Ammoniakgases (in Schwefelsäure) durchgeführt. Zur Einstellung des jeweils erforderlichen pH-Wertes wird in allen Stufen Natronlauge verwendet. Die Recyclingprodukte der Seaborne-Anlage sind Magnesiumammoniumphosphat und Diammoniumsulfat. Abb. 4.2 stellt die installierte Verfahrenstechnik der Seaborne-Anlage in Gifhorn schematisch dar.

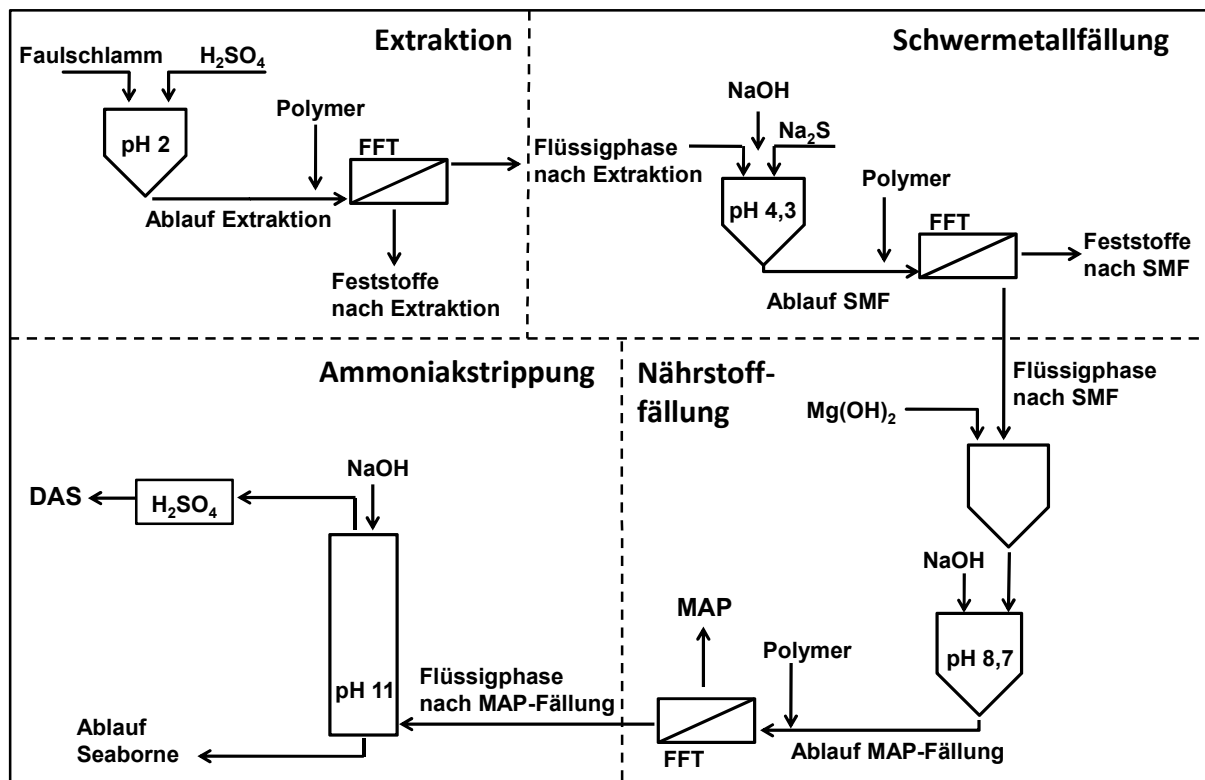


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Verfahrenstechnik der Seaborne Anlage

Im Folgenden werden, nach Erläuterung der bisher vorgenommenen Veränderungen auf der Anlage, die im Rahmen der wissenschaftlichen Begleitung dieser Technologie aufgenommenen Betriebsdaten (08.12.2008 bis 10.03.2010) ausgewertet und diskutiert. Die Parameter Phosphat, Ammonium, Calcium und Magnesium in der Flüssigphase wurden während der Untersuchungsphase jeweils nach Filtration der entsprechenden Probe (0,45 µm-Filter) mit Dr. Lange Testküvetten analysiert. Die Bestimmung der Inhaltstoffe sämtlicher Feststoffproben fand mittels ICP-Analyse statt.

4.2 Beschreibung des Anlagenbetriebs und der durchgeführten Veränderungen

Aus wirtschaftlichen, technischen und betrieblichen Gründen wurde die ursprünglich geplante Betriebsweise der Seaborne-Anlage teilweise modifiziert und verändert. Insbesondere aufgrund des hohen Betriebsmitteleinsatzes, aber auch einiger technischer Anforderungen mussten die einzelnen Anlagenstufen jeweils an die entsprechenden Randbedingungen vor Ort angepasst werden. Die Betriebsweise sowie die durchgeführten Modifizierungen werden im Folgenden erläutert.

4.2.1 Ansäuerung und Entwässerung des Faulschlammes

Die Ansäuerung des Faulschlammes auf pH 2 führte neben erhöhtem Säureverbrauch zu Problemen während der Fest/Flüssig-Trennung durch die installierte Zentrifuge. Bei diesem niedrigen pH-Wert konnte mit dem anfangs vorgesehenen Flockungshilfsmittel

keine effektive Fest/Flüssig-Trennung durchgeführt werden. Nach verschiedenen Versuchsreihen mit unterschiedlichen Flockungsmitteln wurde schließlich eine gute Abtrennung bis zu pH 3 gewährleistet (Polymerverbrauch: 14 gWS/kg TR). Außerdem wurde festgestellt, dass für eine effektive Feststoffabscheidung bei pH-Werten unterhalb pH 3 eine duale Flockung erforderlich war. Der pH-Wert für die Ansäuerung des Faulschlammes in der Extraktionsstufe wurde aufgrund des hohen Säureverbrauchs sowie der schlechten Entwässerbarkeit sukzessive erhöht und lag im Betrachtungszeitraum (2008 bis 2010) im Mittel zwischen pH 5 und pH 5,5. Bei diesen pH-Werten lag der Polymerverbrauch für unterschiedliche Flockungshilfsmittel (RF 1208 A, RF E 84 F, RF 800) zwischen 18 und 20 g WS/kg TR. Der TR-Gehalt des untersuchten Faulschlammes betrug im Mittel 1,6 % und der Glühverlust 59 %. Durch die Entwässerung wurde im Mittel ein TR-Gehalt von 23 % erreicht. Zwischen dem angesäuerten und nicht angesäuerten Faulschlamm konnte in Bezug auf den erforderlichen Polymereinsatz kein wesentlicher Unterschied festgestellt werden.

WEIDELNER [115] untersuchte ebenfalls die Ansäuerung von Faulschlamm sowie die anschließende Fest/Flüssig-Trennung und stellte fest, dass bei niedrigen pH-Werten höhere Entwässerungsgrade erreicht wurden. Die TR-Gehalte der untersuchten Schlämme lagen zwischen 2,3 und 7 % (GV: 36 bis 48 %). Mit einem Polymereinsatz von 3,4 g WS/kg TR im Mittel konnten bei seinen halbtechnischen Versuchen Trockenrückstandsgehalte von 33,4 % (Mittelwert) für den auf pH 2 angesäuerten Faulschlamm erreicht werden. Der Bedarf an Flockungshilfsmitteln lag mit 3,4 g WS/kg TR deutlich unter dem Verbrauchswert der Seaborne-Anlage (im Mittel 14 g WS/kg TR bei pH 3). Bei den Untersuchungen WEIDELNERS [115] wurde im Gegensatz zu der Seaborne-Anlage eine Kammerfilterpresse statt einer Zentrifuge eingesetzt. Der dabei verwendete Schlamm stammte aus einer anaeroben Stabilisierungsanlage, welche ebenfalls im mesophilen Temperaturbereich, jedoch ohne Co-Vergärung betrieben wurde. Der höhere Polymerbedarf der Seaborne-Anlage bei gleichzeitig geringerer Feststoffkonzentration ist vermutlich teilweise auf den höheren Organikanteil zurückzuführen, der sich durch den signifikanten Unterschied zwischen den Glühverlusten der betrachteten Schlämme (59 und 48 %) belegen lässt. Mutmaßlich führt auch der Einsatz der Kammerfilterpresse zu besseren Entwässerungsleistungen und einem geringeren Polymerbedarf bei angesäuerten Schlämmen. Aus diesem Grund wäre der Einsatz einer Kammerfilterpresse anstelle der Zentrifuge ein durchaus sinnvoller Ansatz, der Gegenstand weiterer Untersuchungen werden sollte.

Auch SCHAUM [96] stellte bei seinen Untersuchungen infolge der Faulschlammansäuerung eine deutliche Verbesserung der Entwässerung bis pH 3 fest. Er berichtet allerdings ebenfalls von einem signifikanten Rückgang der Entwässerbarkeit unterhalb pH 3. Durch den Vergleich der CST-Werte (kapillare Fließzeit als sec/% TR) bei unterschiedli-

chen pH-Werten gelang es ihm, die Abhängigkeit der Entwässerbarkeit des Faulschlammes von dem jeweiligen pH-Wert darzustellen. Bei dem angewandten Verfahren zur CST-Bestimmung werden Filtrationseffekte für unterschiedliche Schlämme durch die kapillare Saugkraft eines standardisierten Filterkartons gegenübergestellt. Angefangen beim originalen pH-Wert des Schlammes war dabei mit Abnahme des pH-Werts eine stetige Verbesserung der erreichbaren Entwässerungsleistung zu erkennen, wobei die Entwässerbarkeit ab pH 3 für niedrigere pH-Werte wieder rapide abnahm und schließlich bei pH 2 schlechtere Abscheidegrade verzeichnet wurden als beim unbehandelten Schlamm. SCHAUM [96] hat diesen Effekt bei Faulschlämmen aus drei unterschiedlichen Anlagen nachweisen können. Diese Untersuchungen decken sich mit den auf der großtechnischen Seaborne-Anlage gemachten Erfahrungen. Darüber hinaus berichtet neben WEIDELNER [115] auch SCHAUM [96] von deutlich höheren Entwässerungsgraden durch den Einsatz von Kammerfilterpressen im Vergleich zu Dekantern. Bei den Versuchen mit Kammerfilterpressen konnte die TR-Konzentration um 55 % (von 22 auf 34 %) und bei dem Einsatz eines Dekanterns um 35 % (von 18 auf 24 %) durch die Ansäuerung auf pH 3,7 erhöht werden. Der Polymereinsatz betrug bei der Kammerfilterpresse 10 g WS/kg TR und für den Dekanter 15 g WS/kg TR. Allerdings wurde bei diesen Versuchen, zusätzlich zur Ansäuerung, eine gezielte Oxidation mittels H_2O_2 -Dosierung durchgeführt (10-15 kg H_2O_2 /Mg TR). Ob letztendlich eine Kammerfilterpresse auch auf der Seaborne-Anlage zu besseren Entwässerungsergebnissen geführt hätte, konnte im Rahmen der Arbeit nicht untersucht werden. Insbesondere für pH-Werte < 3 wäre jedoch vermutlich der Einsatz einer Kammerfilterpresse im Vergleich zu einem Zentrifugeneinsatz besser geeignet.

4.2.2 Auftreten von Calcium und Magnesiumionen

Calcium- und Magnesiumionen ließen sich während der Extraktion, im Vergleich zu den anderen Komponenten, wesentlich leichter in Lösung bringen. Auf der Anlage durchgeführte Analysen haben ergeben, dass diese Mineralien bereits bei geringer Ansäuerung des Klärschlammes größtenteils in Lösung gegangen sind, wobei die Calciumkonzentration im Ablauf der Extraktionsstufe mit ca. 310 mg/l (Mittelwert) deutlich höher lag als die Magnesiumkonzentration mit ca. 55 mg/l. Die in Abb. 4.3 dargestellten Magnesium- und Calciumkonzentrationen wurden zwischen dem 08.12.2008 und dem 10.03.2010 im Ablauf der Extraktionsstufe ermittelt.

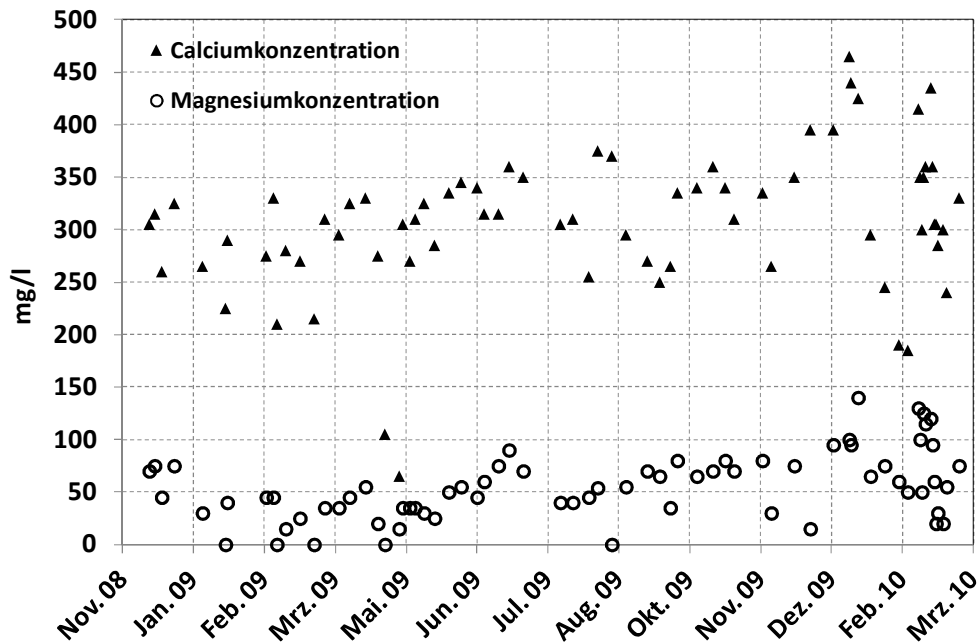


Abb. 4.3: Magnesium- und Calciumkonzentrationen im Ablauf der Extraktionsstufe

Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass neben Magnesium auch gelöste Calciumionen während der Nährstoffällung mit Phosphationen reagierten und größtenteils als Calciumphosphat ausfielen. Die gelöste Phosphorkonzentration in dieser Prozessstufe war allerdings nicht ausreichend, um Calciumionen vollständig zu fällen. Durchgeführte Analysen belegten, dass sich daher im Ablauf dieser Verfahrensstufe im Mittel eine Calciumkonzentration von ca. 92 mg/l nachweisen ließ (Abb. 4.4). Ein Verzicht auf die Magnesiumdosierung hätte die Calciummenge, die ausgefällt wurde, weiter erhöht. Dies hätte jedoch zur Folge gehabt, dass statt MAP nur noch Calciumphosphat als Recyclingprodukt zurückgewonnen würde. Dies kam nicht in Betracht, da die MAP-Bildung das Entwässerungsverhalten des entstandenen Fällprodukts signifikant erhöhte. Dies ist vermutlich auf die ausgeprägte kristalline Struktur des MAP zurückzuführen. Scheinbar führen Calciumphosphatausfällungen unter diesen Betriebsbedingungen überwiegend zu amorphen und somit für eine Zentrifuge schlechter abscheidbaren Strukturen.

Parallel zu den erhöhten Calciumkonzentrationen im Ablauf der Nährstoffrückgewinnungsstufe wurde festgestellt, dass die Anzahl der erforderlichen Spülungen der Stripperkolonnen im Laufe der Zeit rapide zunahm. Die Strippanlage musste schließlich außer Betrieb genommen werden, da sie vollständig verblockt war. Dies wurde durch weiße Verkrustungen am Kopf des Strippers sowie auf den Füllkörpern hervorgerufen. Im Rahmen der wissenschaftlichen Begleitung der Seaborne-Technologie wurden Untersuchungen zu möglichen Ursachen durchgeführt. Identifiziert wurden die Ablagerungen, die sich in der Stripperkolonne bildeten und zu einer vollständigen Verblockung führten, als Carbonate der überschüssigen Calciumionen. Diese sind durch die prozessbedingt weitere Erhöhung des pH-Wertes während des Strippvorgangs in Form von Calci-

umcarbonat ausgefallen. Bei einer Überdosierung des Magnesiums während der MAP-Fällung waren auch Magnesiumcarbonatausfällungen zu beobachten.

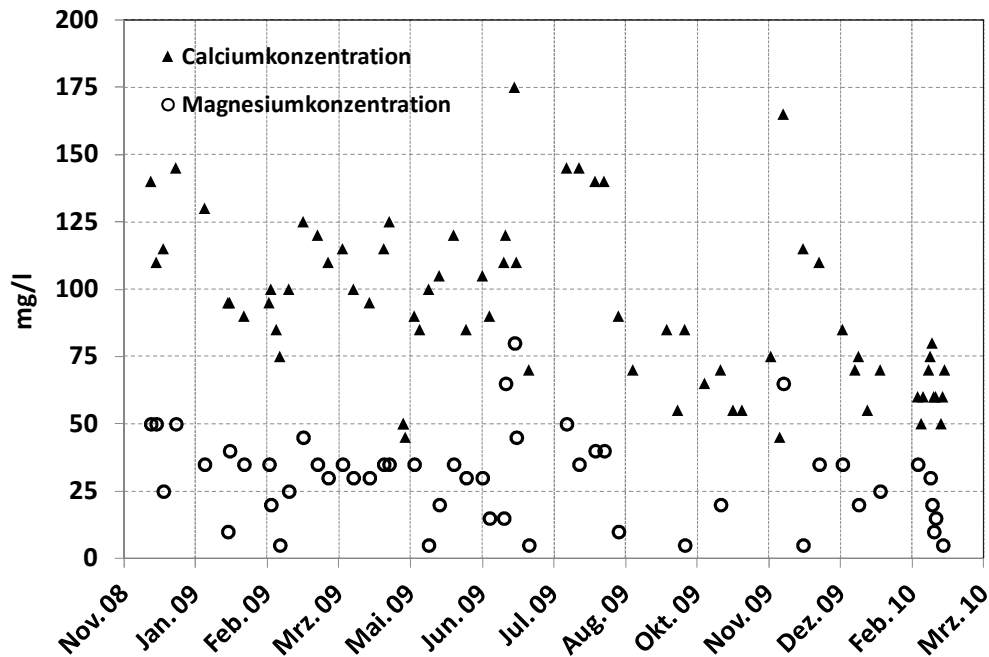


Abb. 4.4: Magnesium- und Calciumkonzentrationen im Ablauf der Nährstofffällung

4.2.3 Fest/Flüssig-Trennung in der Schwermetallfällungsstufe

Neben der Strippanlage konnte ebenfalls die Schwermetallfällung nicht auf Dauer betrieben werden. Die Probleme dieser Verfahrensstufe traten überwiegend während der Fest/Flüssig-Trennung auf. Die installierte Filteranlage war offensichtlich für die Trennung der sehr feinen Metallsulfide, die während dieser Prozessstufe entstehen, nicht geeignet. Während die Filter sehr schnell mit Feststoffen belegt waren und sehr häufig ersetzt werden mussten, waren sie gleichzeitig nicht ausreichend fein und konnten die Metallsulfide nicht vollständig von dem Prozessstrom trennen. Abb. 4.5 zeigt die während des Betriebs der Anlage ermittelte mittlere Partikelgrößenverteilung dreier Proben, die dem Ablauf der Schwermetallfällung entnommen wurden. Etwa 80 % der Feststoffe wiesen in diesem Prozessstrom kleinere Partikelgrößen als 80 μm auf. Mutmaßlich konnten daher viele der feinen Feststoffpartikel nicht durch den Filter erfasst werden. Diese Sulfidverbindungen wurden dann vermutlich erst während der Fest/Flüssig-Trennung der MAP-Stufe durch die installierte Zentrifuge aus dem Prozessstrom getrennt.

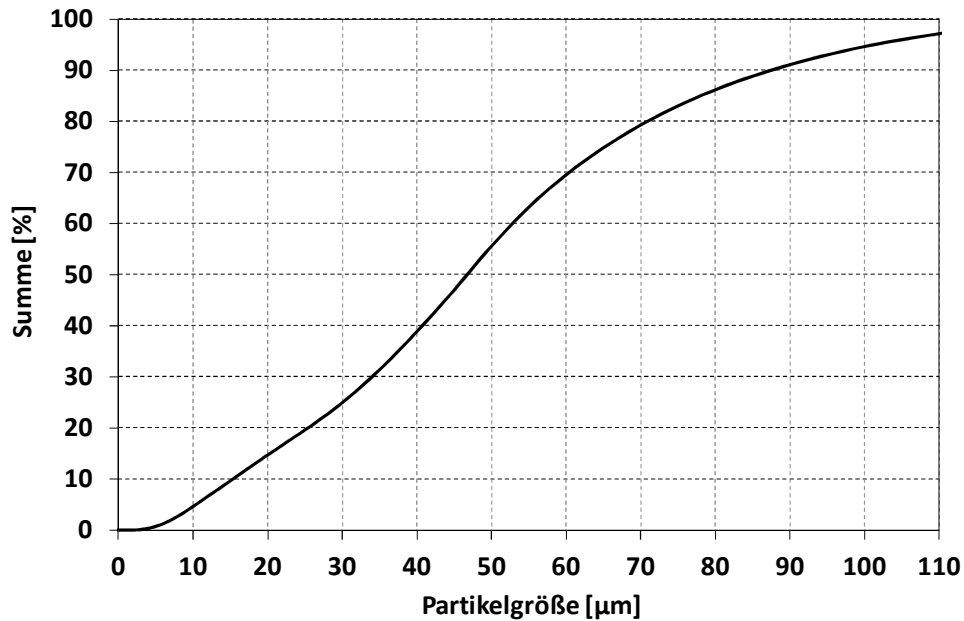


Abb. 4.5: Partikelgrößenverteilung im Ablauf der Schwermetallfällung (Mittelwerte dreier Proben)

4.2.4 Auftreten von Eisenionen

Wie bereits erläutert, wurde die Anlage aufgrund des hohen Chemikalienverbrauchs und der Probleme bei der Fest/Flüssig-Trennung statt bei pH 2, wie ursprünglich geplant, bei pH 5 (Anfangs-pH-Wert der Extraktion) betrieben. Bei dieser Betriebsweise verursachte der Ausfall der Schwermetallfällung keinen wesentlichen Nachteil, da die Schwermetalle bei pH 5 ohnehin nur in sehr geringen Mengen aus dem Faulschlamm rückgelöst wurden und daher auch im weiteren Anlagenabschnitt keine Verunreinigung der Fällprodukte bewirken konnten. Ein großer Nachteil dieser Verfahrensweise lag vielmehr darin, dass die Eisenionen, welche sich bei funktionierender Schwermetalltrennung aus dem Prozessstrom abtrennen ließen, weiterhin in gelöster Form vorlagen und während der Nährstofffällung unerwünschte Konkurrenten zu Magnesium- und Calciumionen darstellten (bezüglich der Phosphorfällung).

Bevor die Schwermetallfällung außer Betrieb genommen wurde, konnte festgestellt werden, dass in dieser Stufe neben Schwermetallen auch Phosphationen ausgefällt wurden. Die unter anaeroben Bedingungen zweiwertigen Eisen(II)-Ionen wurden vermutlich im Anschluss der Extraktionsstufe während der Entwässerung teilweise zu Eisen(III) aufoxidiert. Bei der Schwermetallfällung wurde durch die Zugabe von Natronlauge und Natriumsulfid (das zudosierte Natriumsulfid reagiert ebenfalls basisch) der pH-Wert erhöht. Infolgedessen reagierte das Eisen(III) mit Phosphor und fiel als Eisenphosphat aus. Zum Teil reagierte der Phosphor bei dem erhöhten pH-Wert mutmaßlich auch mit Calcium und fiel in Form von Calciumphosphat ebenfalls während der

Schwermetallfällung unerwünscht aus. Dadurch wurden in dieser Stufe signifikante Phosphorfrachten aus dem Prozessstrom getrennt, wodurch sie für die anschließende Rückgewinnung nicht mehr zur Verfügung standen. Auf diese Weise gingen ca. 30 bis 40 % des während der Extraktion remobilisierten Phosphors verloren. Diese Ergebnisse bestätigen auch GÜNTHERS [36] Untersuchungen, die auf der Seaborne-Anlage in Owschlag im Pilotmaßstab durchgeführt wurden. Er stellte infolge der Schwermetallfällung eine mittlere Phosphor-Verlustrate von 33 % fest.

Durch den Ausfall der Schwermetallfällung fand bei der veränderten Betriebsweise keine Ausschleusung des Eisens statt. Das während der Extraktion gelöste Eisen reagierte somit während der MAP-Fällung ebenfalls mit einem Teil der Phosphationen und fiel in Form von Eisenphosphat aus. Dies geschah simultan zu der Ausfällung der beiden anderen Fällprodukte Magnesiumammoniumphosphat und Calciumphosphat. Hinsichtlich der Düngewirksamkeit des hergestellten Recyclingprodukts wurde die Ausfällung des Eisens als eine Verunreinigung eingestuft.

4.2.5 Zusammenfassung

Die technischen Anforderungen, die zur Veränderung der ursprünglich geplanten Betriebsweise führten, können wie folgt zusammengefasst werden:

- Der Säureverbrauch zur Einstellung des ursprünglich vorgesehenen pH-Wertes war signifikant hoch. Zusätzlich war ein hoher Laugeverbrauch zur Einstellung des pH-Wertes für die Nährstoffrückgewinnung erforderlich.
- Der Faulschlamm ließ sich unter pH 2 sehr schwer entwässern. Während des Betriebs konnte kein geeignetes Flockungshilfsmittel gefunden werden, um die Anforderungen einer wirtschaftlichen und effektiven Fest/Flüssig-Trennung durch die installierte Zentrifuge zu erfüllen.
- Das zur Fest/Flüssig-Trennung nach der Schwermetallfällung installierte Filtersystem (Fließbandfilter mit maximaler Porenweite von 80 µm) war für die Trennung der sehr feinen Metallsulfide nicht geeignet. Zudem waren die Vliesfilter aufgrund der hohen Feststoffkonzentration sehr schnell belegt und mussten häufig ausgetauscht werden.
- Ein Teil des Phosphors fiel während der Schwermetallfällung überwiegend als Eisenphosphat aus und konnte nicht zurückgewonnen werden.

Die insgesamt auf der Anlage für einen Dauerbetrieb erforderliche erste Veränderung der Betriebsweise ergab sich aus den oben genannten Erkenntnissen. In diesem Zusammenhang wurde der pH-Wert der Extraktionsstufe von pH 2 auf pH 5 erhöht und die Schwermetallfällungsstufe außer Betrieb genommen.

Durch den ersten veränderten Betriebszustand ergaben sich jedoch weitere Nachteile

und eine erforderliche zweite Veränderung in der Betriebsweise. Die bei pH 5 betriebene Extraktion erlaubte maximal eine 35%ige Rücklösung und dementsprechend eine nur maximal 35%ige Rückgewinnung des Phosphors. Wegen der geringeren Phosphatrücklösung in der Extraktionsstufe fielen Calciumionen während der Nährstofffällung nicht vollständig aus. Im Ablauf dieser Stufe befanden sich erhebliche Calciumfrachten, welche anschließend ausfielen und die Strippanlage verblockten. Daraus resultierte die Abschaltung der Ammoniakstrippung.

Die insgesamt durch die erläuterten, notwendigen Maßnahmen veränderte Betriebsweise ist in Abb. 4.6 dargestellt.

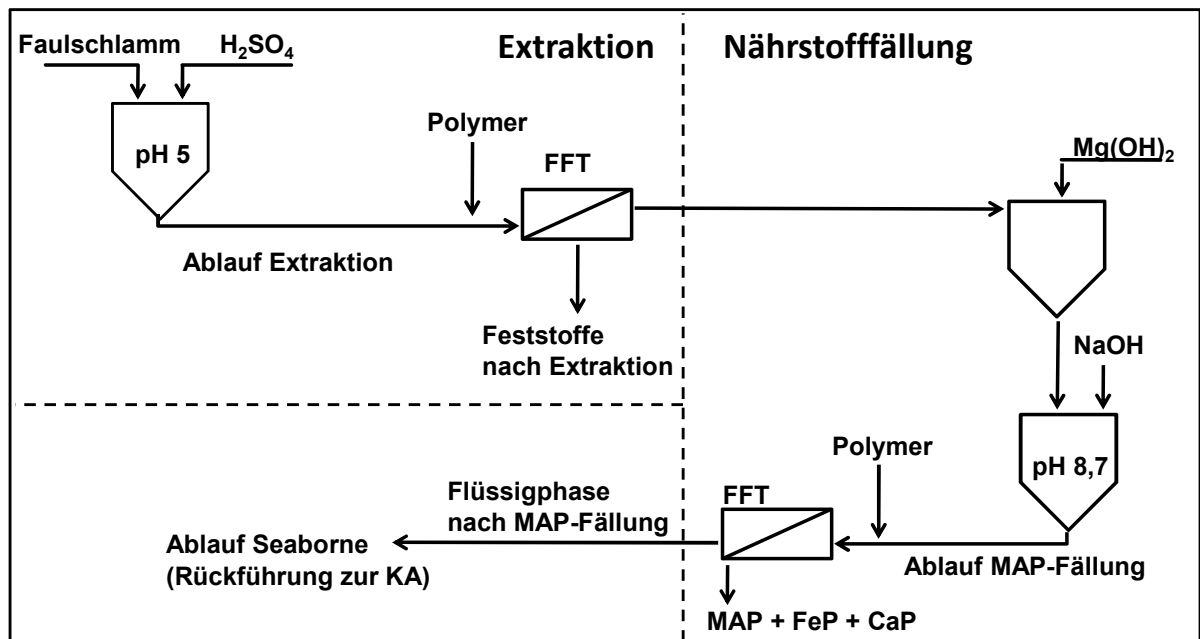


Abb. 4.6: Veränderte Verfahrensweise der Seaborne-Anlage

4.3 Betrieb bei angepasster Verfahrensweise

Die oben dargestellte Verfahrensweise konnte zwischen dem 08.12.2008 und dem 10.03.2010 mit Ausnahme einiger Ausfalltage im Dauerbetrieb eingehalten werden. In diesem Zeitraum wurden der Anlage regelmäßig Proben entnommen, welche auf die Nährstoffe Phosphor und Stickstoff sowie auf die Härtebildner Magnesium und Calcium untersucht wurden. In Tab. 4.1 sind die Analyseergebnisse aus insgesamt 76 Messwerten zusammengefasst. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte der analysierten Parameter. Im Mittel wurden der Seaborne-Anlage täglich 109,1 m³ Faulschlamm mit einem Trockenrückstandsgehalt von 1,83 % zugeführt.

Tab. 4.1: Phosphor, Stickstoff, Calcium- und Magnesiumkonzentrationen unterschiedlicher Prozessströme der Seaborne-Anlage

| Prozessstrom | pH | PO ₄ -P | NH ₄ -N | Ca | Mg |
|----------------------------|-----|--------------------|--------------------|--------|--------|
| | [-] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] |
| Zulauf | 7,5 | 734,0* | 1519,7 | 667,7 | 86,9 |
| Ablauf Extraktion | 5,6 | 297,3* | 623,2 | 307,4 | 55,3 |
| Ablauf Nährstofffällung | 9,0 | 20,0 | 584,2 | 92,3 | 30,1 |
| Gefällte Menge in mmol/l | | 9,0 | 2,8 | 5,4 | 2,2** |

*Gesamtkonzentration im Faulschlamm, als P_{ges} bzw. TKN gemessen

**Zusätzliche Magnesiumdosierung: 2 Liter 53%ige Mg(OH)₂-Lösung auf 16 m³ = 27,4 mg/l

Im Mittel wurde während der betrachteten Betriebsperiode der pH-Wert des Faulschlammes in der Extraktionsstufe von pH 7,5 auf pH 5,6 gesenkt. Trotz eines relativ einheitlichen pH-Wertes des Faulschlammes waren während der Extraktion starke Schwankungen innerhalb der erreichten pH-Werte (nach der Ansäuerung) zu beobachten. Wie bereits erläutert, wurde dem Faulschlamm während der Extraktion Schwefelsäure zugegeben, bis die installierte pH-Sonde den eingestellten pH-Wert anzeigte. Da die Dosierung der Säure am oberen Ende und die pH-Wert-Messung am unteren Ende der Behälter stattfanden, war eine gewisse Verzögerung zwischen der Säuredosierung und der pH-Einstellung trotz intensiver Durchmischung unvermeidbar. Durch die Säurezugabe bildete sich auf dem Faulschlamm zudem eine Schaumschicht, welche zunächst einen Teil der zugegebenen Säure daran hinderte, den eigentlich durchzumischten Teil des Faulschlammes zu erreichen. Es wird vermutet, dass die pH-Sonde teilweise den vorprogrammierten pH-Wert zu spät registrierte und die Säuredosierung zeitverzögert beendet wurde. Ein Teil der vor der Unterbrechung zugegebenen Säuremenge reagierte erst nach dem Beenden der Säuredosierung mit Faulschlamm und so sank der pH-Wert durch entsprechendes Vermischen weiter ab. Dies führte einerseits dazu, dass der angezeigte pH-Wert nicht immer der zugeführten Säuremenge entsprach, andererseits waren durch diese Verzögerung der Regeltechnik Schwankungen bezüglich der erreichten pH-Werte unvermeidbar.

Abb. 4.7 zeigt den großtechnisch gemessenen Säureverbrauch in Korrelation zum erreichten pH-Wert. Ein Vergleich mit dem im Labor ermittelten Säurebedarf zeigt, dass der großtechnische Säureverbrauch geringfügig höher als der unter Laborbedingungen lag. Bei den Laborversuchen wurde für pH 5 ein Säureverbrauch von ca. 4,9 kg/m³ (H₂SO₄ (96 %)) ermittelt. Bei der Gegenüberstellung der großtechnisch aufgezeichneten pH-Werte und der entsprechenden Säureverbräuche wird für pH 5 im Mittel ein Säureverbrauch von 5,2 kg/m³ ermittelt. In der betrachteten Periode betrug der Säurever-

brauch der Anlage $4,65 \text{ kg/m}^3$ (Mittelwert). Neben dem leicht höheren Säureverbrauch sind allerdings die großtechnisch erreichten Rücklöseraten für Phosphor ebenfalls höher als die Laborwerte. Im Mittel konnten im Betrachtungszeitraum 41 % des Gesamtphosphors in Lösung gebracht werden. Für pH-Werte oberhalb von pH 5 wurden unter Laborbedingungen maximale Rücklöseraten von 30 % erreicht. Dies könnte darauf hinweisen, dass auf der Anlage teilweise niedrigere pH-Werte erreicht wurden als durch die installierte pH-Sonde aufgezeichnet. Für eine Optimierung der Mess- und Regeltechnik wäre eine zwei- oder dreistufige Säuredosierung durchaus sinnvoll. So könnte die Säure chargenweise mit entsprechenden Reaktionszeiten zudosiert werden, um einheitliche und stabile pH-Werte gewährleisten zu können. Die stufenweise Dosierung der Säure würde auch die Schaumbildung verringern. Der Schaum, der während der Ansäuerung des Schlammes entsteht, ist überwiegend auf die Kohlendioxidbildung zurückzuführen. Die plötzliche Absenkung des pH-Wertes in einem Schritt führt zur Bildung der maximalen Kohlendioxidmenge in einem engen Zeitraum. Durch die zeitverzögerte Ansäuerung des Schlammes könnte das jeweils stufenweise entstehende Kohlendioxid effektiver durch die installierte Abzugsvorrichtung abgesaugt werden.

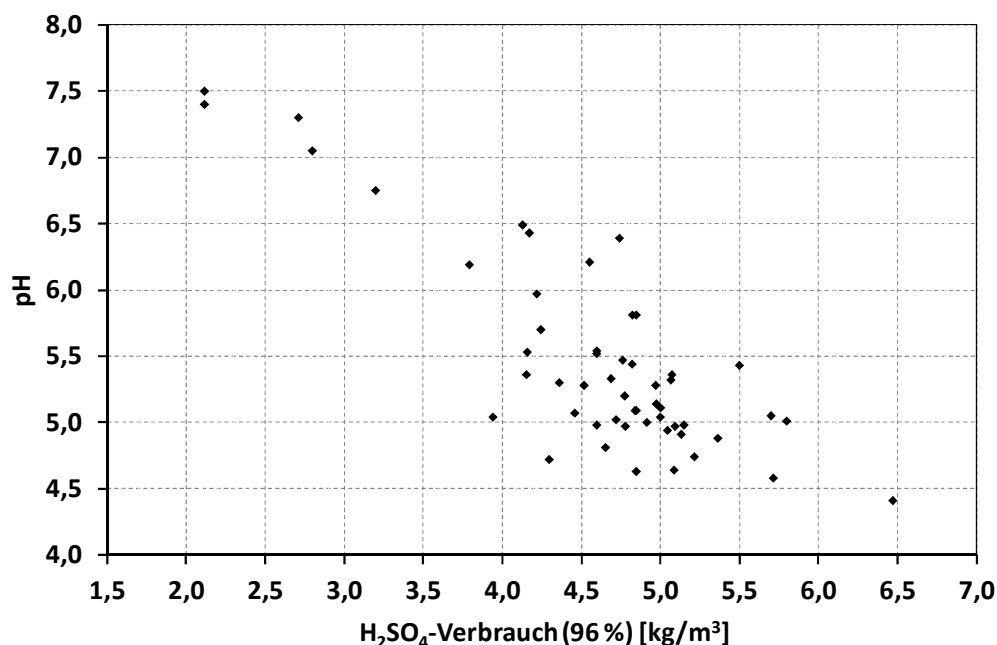


Abb. 4.7: Schwefelsäureverbräuche und pH-Werte während des Anlagenbetriebs

Abb. 4.8 stellt die im Ablauf der Extraktionsstufe und die im Anschluss der Nährstofffällung ermittelten Phosphorkonzentrationen für den gesamten Betrachtungszeitraum dar. Es wird deutlich, dass der gelöste Phosphoranteil nach Ansäuerung trotz schwankender Konzentrationen während der Nährstofffällung fast vollständig zurückgewonnen werden konnte. Diese Prozessstufe erreichte im Mittel eine Fällungsrate von 93,3 % und konnte bis auf wenige Ausfälle stabil und konstant betrieben werden.

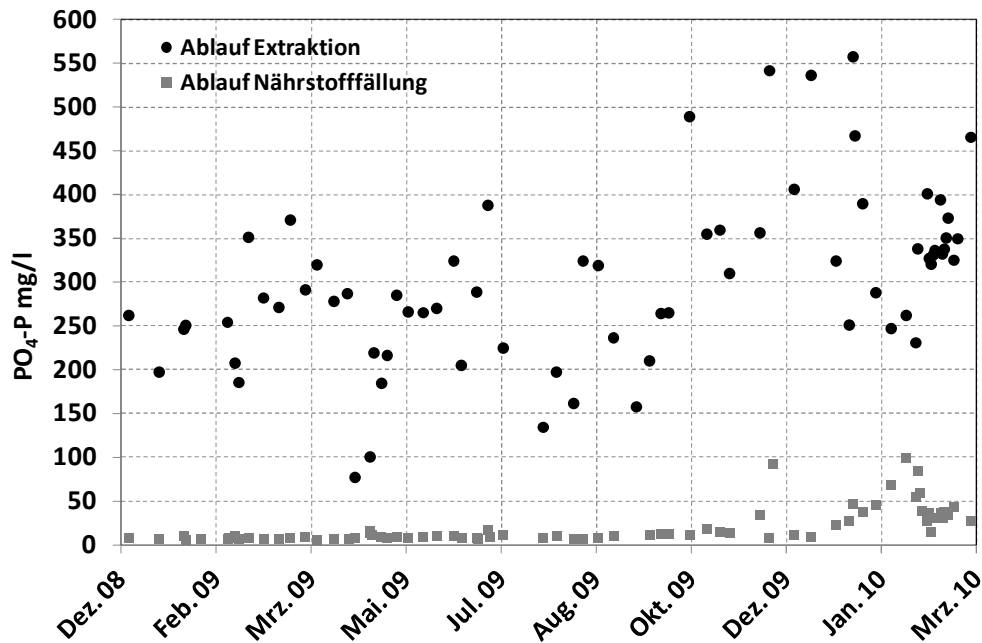


Abb. 4.8: Phosphatkonzentrationen im Ablauf der Extraktion und der Nährstofffällung

Aus den Daten, die während der Betriebsphase gesammelt wurden, wurden Massenbilanzen für die Stoffströme der einzelnen Stufen erstellt, die in Abb. 4.9 zusammengefasst sind. Während der Betriebsdatensammlung wurden an drei Stellen der Anlage, die in Abb. 4.9 gekennzeichnet sind, jeweils flüssige Proben entnommen und auf Phosphor, Stickstoff, Calcium und Magnesium untersucht. Die in den Massenbilanzen angegebenen Feststofffrachten wurden anhand dieser gelösten Konzentrationen kalkulatorisch bestimmt. Dabei sind für alle Parameter die Mittelwerte aus insgesamt 78 Analysen angegeben. Die Mengenangaben beziehen sich auf die jeweils aufgezeichneten, mittleren Durchflussmengen, die auf der Anlage ermittelt wurden.

Wie bereits erläutert, fand die Ansäuerung des Faulschlamms im Betrachtungszeitraum im Mittel bei pH 5,6 statt. Bei diesem pH-Wert befanden sich etwa 37 % des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors und 43 % des Calciums bzw. 59 % des Magnesiums in Lösung. Für Stickstoff lag der Anteil in der gelösten Phase bei ca. 50 %. Dieser lag jedoch vor der Ansäuerung des Faulschlamms in der gleichen Größenordnung bereits in der gelösten Phase vor. Das Rücklöseverhalten der im Klärschlamm enthaltenen Nährstoffe, Metalle und Schwermetalle in Abhängigkeit des pH-Wertes wurde in Laborversuchen ausführlich untersucht und wird in Kapitel 5.3 beschrieben.

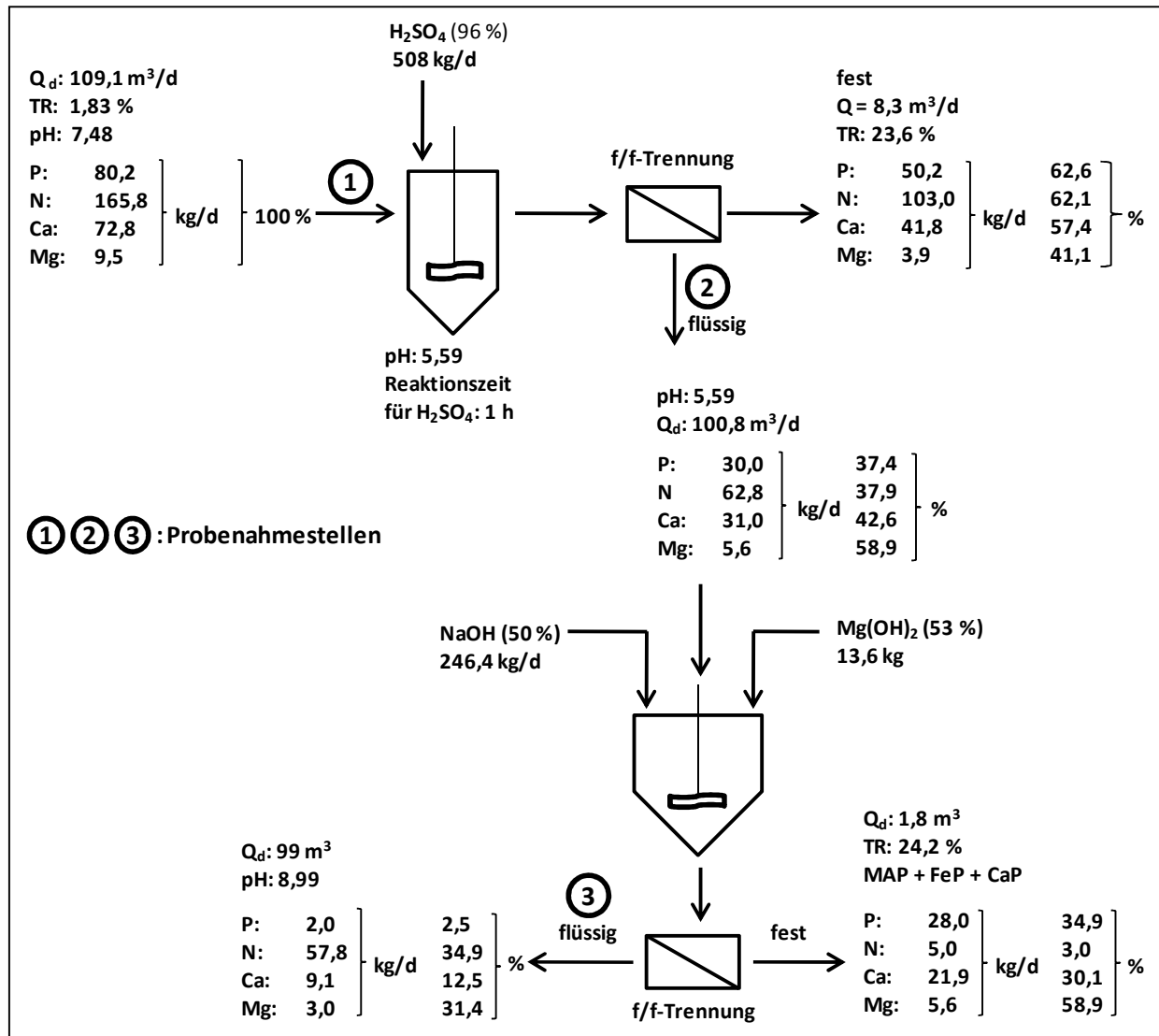


Abb. 4.9: Auf der Seaborne Anlage bei angepasster Verfahrensweise ermittelte Massenbilanzen für relevante Nährstoffe (Extraktions-pH-Wert: pH 5,59)

Die erstellte Massenbilanz belegt, dass durch die eingesetzte Recyclingtechnologie täglich im Mittel 28 kg Phosphor zurückgewonnen wurden. Dies entspricht ca. 35 % der insgesamt im Faulschlamm enthaltenen Gesamtmenge Phosphors. Neben Phosphor konnten täglich 21,9 kg Calcium und 5 kg Stickstoff ebenfalls aus dem Faulschlamm zurückgewonnen werden.

Auf die erläuterten Betriebserfahrungen und ausgewerteten Betriebsdaten aufbauend wurden zur Erreichung eines dauerhaften Betriebs in allen Anlagenstufen unterschiedliche Optimierungsmaßnahmen in Laborversuchen untersucht. Schließlich konnte eine im Labormaßstab entwickelte Verfahrensweise auch großtechnisch umgesetzt werden. In Kapitel 6 werden zwei Intensivmessphasen vorgestellt und ausgewertet, die nach der Umsetzung der entwickelten Optimierungsmaßnahme durchgeführt wurden. Dabei wird auch das weitere Potenzial zur Nährstoffrückgewinnung der oben dargestellten Verfahrensweise deutlich gemacht.

4.4 Analyse des erzeugten Fällprodukts

Die während der Nährstofffällung entstandenen Feststoffe wurden während der wissenschaftlichen Begleitung des Anlagenbetriebs regelmäßig auf ihre Inhaltsstoffe untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass das Fällprodukt überwiegend aus Calcium-, Magnesium-, Phosphor-, Stickstoff- und Eisenverbindungen bestand (Tab. 4.2).

Tab. 4.2: Inhaltsstoffe des Fällprodukts der Seaborne-Anlage

| P | Mg | Al | Fe | N | Ca | Na |
|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| [g/kg] | [g/kg] | [g/kg] | [g/kg] | [g/kg] | [g/kg] | [g/kg] |
| 160,02 | 19,35 | 0,45 | 63,61 | 1,8 | 199,5 | 5,82 |

Das Fällprodukt der Seaborne-Anlage wurde außerdem im Rahmen eines *BMELV-Forschungsprojekts*² auf seine Pflanzenverfügbarkeit, sowohl im Vergleich zu herkömmlichen mineralischen Phosphatdüngemitteln als auch zu anderen ebenfalls aus Abwässern oder Klärschlämmen zurückgewonnen Phosphatdüngern, untersucht. Verglichen wurden ein reines MAP-Fällprodukt, das Fällprodukt der Seaborne-Anlage, drei Dünger aus Tiermehlprodukten und zwei thermochemisch aufbereitete Produkte aus Klärschlammaschen. Der durchgeführte Pflanzenversuch bestand dabei aus 3 Ernteperioden (Ernte 1 nach 16 Tagen, Ernte 2 nach 29 Tagen und Ernte 3 nach 43 Tagen). Diese modifizierte, kurzzeitige *Neubauer und Schneider Methode* sieht die Verwendung von Pflanzenwurzeln als Reagenz vor, um die Menge an pflanzenverfügbaren Boden- bzw. Düngernährstoffen zu bestimmen. Zusätzlich wurden für alle untersuchten Düngemittel die Löslichkeiten im Wasser und in unterschiedlichen Extraktionsmitteln bestimmt [56].

Die Ergebnisse der Studie bezüglich des Fällprodukts aus der Seaborne-Anlage können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Löslichkeit des Fällprodukts (in Bezug auf Phosphor) im Wasser ist mit 0,4 % (in Prozent vom Gesamtphosphorgehalt (als P_2O_5) der Probe) im Vergleich zu mineralischen Düngern (53 bis 96 %) deutlich geringer, jedoch vergleichbar mit anderen Phosphorrecyclingprodukten, deren Löslichkeiten zwischen 0,13 und 0,99 % liegen.
- Reines MAP weist mit 0,99 % im Vergleich zum Fällprodukt der Seaborne-Anlage eine höhere Wasserlöslichkeit auf.
- Die Löslichkeiten des Fällprodukts in Zitronensäure und im neutralen Ammoniumcitrat sind mit 84 bzw. 88 % höher als die der anderen Recyclingprodukte, jedoch niedriger als die des reinen MAP (100 bzw. 92 %). Das Seaborne-Fällprodukt erreichte mit 80 % im alkalischen Ammoniumcitrat die höchste Lös-

² BMELV-Forschungsprojekt „Vereinheitlichung von Phosphatanalytik und -kennzeichnung bei Düngemitteln“, durchgeführt vom Julius Kühn Institut [55]

lichkeit unter den Recyclingprodukten (4,8 bis 70 %) und lag in der gleichen Größenordnung der Löslichkeiten der Mineraldünger.

- Das Fällprodukt der Seaborne-Anlage erreichte mit 51% zusammen mit dem reinen MAP-Produkt (50%ige Phosphoraufnahme) die höchsten Werte für die Phosphoraufnahme durch Versuchspflanzen unter den Recyclingprodukten (40 bis 47 %).
- Insgesamt wiesen mineralische Phosphordünger höhere Netto-P-Aufnahmeraten (65 bis 92 %) als Recyclingprodukte auf.
- Mineralische Phosphordünger wiesen am Anfang der Pflanzenversuche deutlich höhere mittlere Netto-P-Aufnahmen auf als Recycling-Produkte. Allerdings wurde der Unterschied zwischen den beiden Produktgruppen mit voranschreitender Versuchsdauer immer geringer. Schließlich war die mittlere Netto-P-Aufnahme zwischen den Produkten in der letzten Erntephase (Ernte 3) nach 43 Tagen nahezu ausgeglichen [56].

Basierend auf den Ergebnissen der Studie kann festgehalten werden, dass das auf der Seaborne-Anlage erzeugte Fällprodukt einen signifikanten, von der Testpflanze aufnehmbaren Phosphoranteil (51 %) enthielt. In Bezug auf Löslichkeit und Düngewirkung wies das reine MAP-Produkt bessere Eigenschaften auf. Vermutlich vermindert der Eisenanteil die Löslichkeit und die Pflanzenverfügbarkeit des erzeugten Produkts.

Hinsichtlich der Produktqualität sind, neben den Nährstoffgehalten und der Pflanzenverfügbarkeit, die Schwermetallgehalte des Fällprodukts ebenfalls von entscheidender Bedeutung. In Tab. 4.3 sind die Schwermetallkonzentrationen des Fällprodukts aus der Seaborne-Anlage in Gifhorn mit zwei weiteren Recyclingprodukten und den Grenzwerten der Düngemittelverordnung vergleichend dargestellt. Die beiden anderen Recyclingprodukte wurden ebenfalls nach Ansäuerung sowie anschließender Nährstofffällung aus Faulschlamm zurückgewonnen. Das von WEIDELNER [115] untersuchte Produkt wurde auf einer halbtechnischen Anlage im Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart erzeugt. Der verwendete Faulschlamm stammte aus einer Kläranlage, die mit Nitrifikations- und Denitrifikationsstufen ausgestattet ist. Die Phosphoreliminierung auf der Kläranlage findet ausschließlich durch die Zugabe von Eisen(III)-Salzen statt. Das zweite von GÜNTHER [36] untersuchte Fällprodukt wurde in der halbtechnischen Versuchsanlage der Firma Seaborne produziert. Die Versuchsanlage simuliert die großtechnische Seaborne-Anlage in Gifhorn. Der verwendete Faulschlamm stammte aus einer Kläranlage, die über eine der Kläranlage Gifhorn entsprechende Abwassertechnik verfügt. Beide Schlämme wurden anaerob mesophil stabilisiert. Im Unterschied zu dem Fällprodukt der Seaborne-Anlage wurde der Schlamm der Vergleichsprodukte vor der Nährstofffällung bei deutlich niedrigeren pH-Werten (jeweils bei pH 2) angesäuert.

Wie Tab. 4.3 zu entnehmen ist, sind die Konzentrationen der Schwermetalle im Fällprodukt der Seaborne-Anlage sowie der beiden anderen Recyclingprodukte deutlich unter den Anforderungen der Düngemittelverordnung. Jedoch liegen die Zink-, Chrom- und Bleikonzentrationen des Produkts aus der halbtechnischen Seaborne-Anlage in Owschlag signifikant höher, als die des Fällprodukts der Seaborne-Anlage in Gifhorn. Bei dem in Stuttgart hergestellten Produkt liegen insbesondere die Kupfer- und Zinkkonzentrationen vergleichsweise höher. Außer Zink und Mangan sind im Fällprodukt der großtechnischen Seaborne-Anlage (KA-Gifhorn) weitere Schwermetalle kaum nachweisbar, wobei die Konzentrationen der genannten Stoffe ebenfalls weit unter den gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerten liegen und als unbedenklich eingestuft werden können.

Vermutlich wurden bei den Recyclingprodukten aus Stuttgart und Owschlag infolge der Ansäuerung bei einem deutlich niedrigerem pH-Wert aus dem Faulschlamm deutlich höhere Nährstoff-, aber auch Metall- und Schwermetallfrachten rückgelöst. Mutmaßlich verlagerten sich die bei pH 2 rückgelösten Schwermetalle in die anschließende Stufe der Nährstofffällung und fielen teilweise zusammen mit dem erzeugten Fällprodukt aus (in geringen Konzentrationen). Auf der halbtechnischen Versuchsanlage der Firma Seaborne wurde nach der Extraktion eine sulfidische Schwermetallfällung durchgeführt, die jedoch offensichtlich nicht verhindern konnte, dass ein Teil der Schwermetalle in das Fällprodukt eingelagert wurde. Die großtechnische Seaborne-Anlage in Gifhorn wurde im Betrachtungszeitraum bei wesentlich höheren pH-Werten betrieben. Mutmaßlich enthält daher das Fällprodukt auch signifikant geringere Schwermetallfrachten.

Tab. 4.3: Gegenüberstellung der Grenzwerte der Düngemittelverordnung und der Schwermetallgehalte des Fällprodukts der Seaborne-Anlage sowie zweier anderer Fällprodukte

| | Extraktion bei pH 5 | | Extraktion bei pH 2 | | Düngemittelverordnung | |
|-----------|---------------------|-------|---------------------|---------|-----------------------|---------------|
| | Seaborne | Fäll- | WEIDELNER | GÜNTHER | Kennzeich- | Grenzwert |
| | produkt | | [115] | [36] | nungspflicht | |
| | [mg/kg] | | [mg/kg] | [mg/kg] | [mg/kg] | [mg/kg] |
| Mn | 610 | | k. a. | k. a. | - | - |
| Ni | 10,63 | | 5,9 | k. a. | 40 | 80 |
| Cu | 15,53 | | 110 | 74 | 500 | 20 % Toleranz |
| Zn | 63,2 | | 360 | 243 | 1000 | - |
| Cr | 5,08 | | 18 | 129 | 300 | 50 % Toleranz |
| Cd | 0,13 | | 0,65 | 16 | 20 | 50 |
| Pb | 8,50 | | 7,5 | 111 | 100 | 150 |
| Hg | < BG | | < 0,05 | < BG | 0,5 | 1,0 |

5 Laborversuche zur Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlämmen

Im Rahmen der wissenschaftlichen Begleitung der Seaborne-Anlage wurden zur Untersuchung und Modifizierung der Anlagentechnik unterschiedliche Laborversuche durchgeführt. Eine im Labormaßstab entwickelte Verfahrenstechnik (Fixierung der Eisenionen in der Extraktionsstufe) wurde schließlich zum Erreichen eines stabilen Dauerbetriebs auf die Großtechnik übertragen. Die großtechnische Umsetzung dieser neu entwickelten Verfahrensweise wird in Kapitel 6 ausführlich erläutert. Neben den Versuchen, die zur technischen Optimierung der Anlage notwendig waren, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, die zur Identifizierung möglicher wirtschaftlicher Optimierungsansätze dienten. Um für die Extraktionsstufe der Anlage alternative Verfahrensweisen zu untersuchen und diese mit der chemischen Nährstoffrücklösung vergleichen zu können, wurden Versuche zur biologischen sowie mechanischen Nährstoffrücklösung durchgeführt. Desweiteren wurde untersucht, ob durch alternative Verfahrenstechniken bzw. Betriebsmittel (Kohlendioxidstrippung, Meerwassereinsatz) in der Stufe zur Nährstofffällung Betriebsmittelkosten eingespart werden können. Im Folgenden werden zunächst die Versuchsergebnisse bezüglich der Untersuchung der Anlagentechnik und anschließend Untersuchungsergebnisse zur Optimierung der Anlage vorgestellt.

5.1 Chemische Nährstoffrücklösung unter gezielt anaeroben Bedingungen

Während der großtechnischen Untersuchung der Seaborne-Anlage wurde die chemische Faulschlammextraktion in betriebsbegleitenden Laborversuchen näher untersucht. Das Ziel war es, das Rücklöseverhalten der mineralischen Schlamminhaltsstoffe sowie den Säureverbrauch während der Extraktion für unterschiedliche pH-Wert-Einstellungen zu bestimmen. Der Faulschlamm wird auf der Kläranlage Gifhorn nach der Faulung direkt in die luftdicht verschlossenen Behälter der Extraktionsstufe der Seaborne-Anlage zugeführt. Somit wird der Faulschlamm weitgehend unter anaeroben Bedingungen gehalten und anschließend angesäuert. Um die eingesetzte Verfahrenstechnik in Laborversuchen nachbilden zu können, wurden die Rücklöseversuche ebenfalls in luftdicht verschlossenen Glasbehältern durchgeführt. Um den Einfluss der gezielt anaeroben Ansäuerung auf die Rücklösung des Phosphors zu untersuchen, wurden Referenzversuche in offenen Behältern durchgeführt.

5.1.1 Vergleich unterschiedlicher Faulschlämme

Im Laufe des Betriebs der Seaborne-Anlage wurden im Vergleich zu einigen Literaturangaben ([96] [104] [115]) bis zu 20 % höhere Phosphorrücklöseraten beobachtet. Der wesentliche Unterschied zwischen der Versuchstechnik der bisher durchgeführten Untersuchungen und der Verfahrenstechnik der Seaborne-Anlage besteht in der geschlos-

senen und luftdichten Ausführung der Ansäuerungsbehälter. Auf der Anlage wird der Faulschlamm aus dem Faulbehälter direkt in die Extraktionsbehälter zugeführt. Dabei findet kein nennenswerter Lufteintrag statt. Die Ansäuerungsbehälter sind ebenfalls luftdicht ausgeführt und verfügen über Abzugseinrichtungen, um das während der Ansäuerung entstehende Kohlendioxidgas ableiten zu können.

Um zu überprüfen, inwiefern der Ausschluss des Luftsauerstoffs die Phosphorrücklösung beeinflusst, wurden im Labor Ansäuerungsversuche unter gezieltem Luftausschluss durchgeführt, die in offenen Bechergläsern mit Referenzansätzen wiederholt wurden. Die gasdichten Reaktoren, die für die anaeroben Rücklöseversuche zum Einsatz kamen, wurden jeweils vor Versuchsbeginn mit Stickstoffgas gespült. Die Vergleichsversuche wurden hingegen in offenen Bechergläsern durchgeführt. Die Durchmischung der offenen Glasbehälter erfolgte mithilfe eines von oben eingesetzten Rührpaddels. Der Schlamm im Anaerobreaktor wurde mittels Magnetrührer durchmischt. Bei allen Ansätzen wurden 1000 ml Faulschlamm bis zu einem stabilen pH-Wert von pH 3 mittels Schwefelsäure (40 %) angesäuert, wobei jeweils eine Reaktionszeit von einer Stunde eingestellt wurde. Nach der Einstellung des pH-Wertes wurde dieser in regelmäßigen Abständen kontrolliert und ggf. durch erneute Säurezugabe korrigiert. Alle angegebenen pH-Werte sind Werte, die am Ende der Reaktionszeit als End-pH-Werte verzeichnet wurden. Dementsprechend sind die angegebenen Säureverbrauchsmengen die Summe der während der Reaktionszeit insgesamt zudosierten Mengen. Alle nach Ansäuerung entnommenen Proben wurden über 0,45 µm-Filter filtriert und das Filtrat mittels Laborküvetten auf PO₄-P analysiert. Für die Ermittlung des Rücklöseverhaltens wurden die Phosphorkonzentrationen der unbehandelten Schlämme in den Originalproben bestimmt.

Insgesamt kamen für die Rücklöseversuche unter Luftausschluss vier Faulschlämme zum Einsatz:

- **Faulschlamm A:** Phosphorelimination etwa zu 80 % durch Bio-P, Rest mittels Simultanfällung durch Eisen(II)chlorid-Zugabe (TR: 28,1 g/kg; oTR: 17,2 g/kg)
- **Faulschlamm B:** Keine gezielte Bio-P, Phosphorelimination mittels Simultanfällung durch Eisen(III)chlorid-Zugabe (TR: 20,02 g/kg; oTR: 10,19 g/kg)
- **Faulschlamm C:** Phosphorelimination etwa zu 60 % durch Bio-P, Rest mittels Simultanfällung durch Eisen(II)chlorid-Zugabe (TR: 47,56 g/kg; oTR: 25,77 g/kg)
- **Faulschlamm D:** Phosphorelimination etwa zu 30 % durch Bio-P, Rest mittels Simultanfällung durch Eisen(III)sulfat-Zugabe (TR: 27,3 g/kg; oTR: 13,97 g/kg)

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 5.1 zusammengefasst.

Tab. 5.1: Rücklösung des Phosphors aus Faulschlämmen durch Ansäuerung mittels Schwefelsäure³

| | kein gezielter Luftausschluss | gezielt anaerobe Bedingungen |
|-----------|--|--|
| | rückgelöster P bezogen auf P_{ges} im Schlamm | rückgelöster P bezogen auf P_{ges} im Schlamm |
| Schlamm | [%] | [%] |
| A | 50,4 | 44,9 |
| B* | 60,7 | 82,1 |
| C* | 30,2 | 89,1 |
| D* | 73,4 | 83,5 |

* Schlämme mit einem höheren Eiseneinsatz

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass bei Schlämmen mit einem höheren Eisenanteil durch die Ansäuerung unter Luftausschluss, im Vergleich zu den Versuchen in offenen Bechergläsern, höhere Phosphorrücklöseraten erreicht wurden. Der mittlere Aufschlussgrad für Phosphor hat sich bei den untersuchten Schlämmen insgesamt von 58,9 % auf 74,9 % erhöht. Die Verhinderung des Lufteintrags hat vermutlich bei den Ansäuerungsversuchen (bei relativ kurzen Versuchsdauern) lediglich auf den anorganisch gebundenen Anteil des Phosphors einen Einfluss. Die Ergebnisse decken sich mit Untersuchungsergebnissen anderer Arbeiten, die sich ebenfalls mit der sauren Behandlung des Faulschlammes befassen. Den Untersuchungen WEIDELNERS [115] und SCHAUMS [96] zufolge übt die Konzentration der Eisenionen im Faulschlamm einen wesentlichen Einfluss auf das Rücklöseverhalten des Phosphors aus. VON HORN [113] hat die Rücklösung aus Überschussschlämmen untersucht und berichtet, dass die durch eine chemische Ansäuerung erreichbare Phosphorfreisetzung analog zum anorganisch gebundenen Phosphoranteil im Schlamm anstieg.

Allen in dieser Versuchsreihe untersuchten Schlämmen gemeinsam ist die teilweise oder überwiegende Verwendung von Eisensalzen zur Phosphorelimination auf den Herkunftskläranlagen. Eisen wird bei der Abwasserreinigung in zwei- oder dreiwertiger Form zur Fällung verwendet, wobei die zweiwertigen Ionen erst nach einer Oxidation als Fällmittel wirksam werden. Daher eignet sich zweiwertiges Eisen nur für eine simultane Phosphorfällung und wird direkt in das Belebungsbecken dosiert, um durch die Belüftung in die dreiwertige Form überführt zu werden. Während der Faulung geht ein signifikanter Anteil der dreiwertigen Eisenionen durch die reduzierenden Bedingungen im Faulbehälter als zweiwertige Ionen (Eisen(II)) erneut in Lösung. Die im Vergleich zu den Versuchen in offenen Behältern erreichten, höheren Phosphorrücklöseraten, die bei den

³ Werte übernommen aus der Machbarkeitsstudie zum Seaborne-Verfahren (nicht veröffentlicht), durchgeführt von PFI Hannover und Institut für Siedlungswasserwirtschaft der TU-Braunschweig

chemischen Extraktionsversuchen unter Luftausschluss ermittelt wurden, sind vermutlich auf die vorherige Reduktion des Eisens unter anaeroben Bedingungen zurückzuführen. Die Löslichkeit von Eisenphosphatverbindungen mit zweiwertigen Eisenionen (Eisen(II)phosphat) ist deutlich geringer als die Verbindung des Phosphors mit dreiwertigen Eisenionen (Eisen(III)phosphat) [60]. Abb. 5.1 zeigt die Löslichkeiten für diese beiden Formen des Eisenphosphats bei unterschiedlichen pH-Werten. Die Löslichkeitsprodukte wurden dabei nach Angaben von STUMM und MORGAN [107], die für Eisen(II)phosphat eine Löslichkeitskonstante von $K_s=10^{-32}$ angeben, bzw. nach CORBRIDGE [14], der für Eisen(III)phosphat einen K_s -Wert von $1,3 \cdot 10^{-22}$ angibt, für verschiedene pH-Werte von LEVLIN und HULTMAN [60] errechnet.

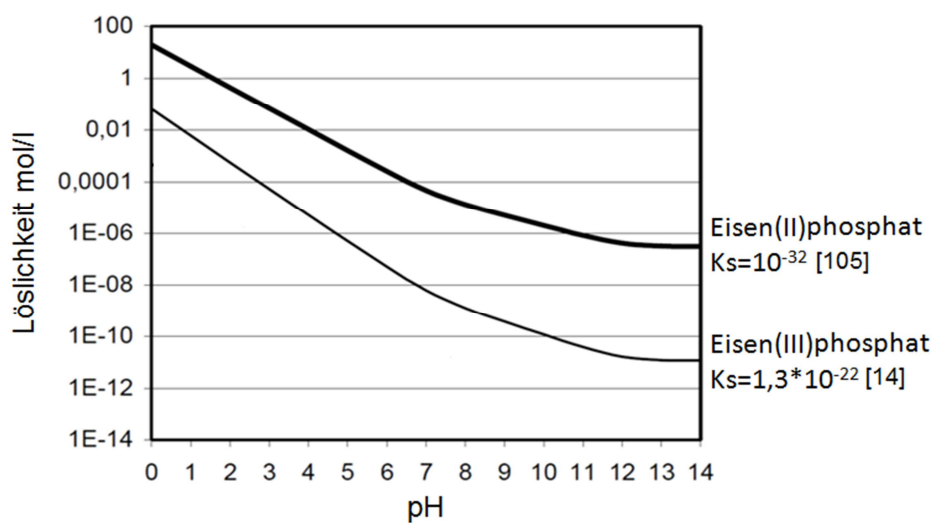


Abb. 5.1: Errechnete Löslichkeiten für Eisen(II)- und Eisen(III)phosphate (errechnet von LEVLIN und HULTMAN [60] nach den Ansätzen in [107] und [14])

Eisen(II) lässt sich unter aeroben Bedingungen wieder relativ einfach zu Eisen(III) auf-oxidieren. Bei der Trinkwasseraufbereitung wird diese Eigenschaft des Eisens z. B. gezielt ausgenutzt und u. a. molekularer (Luft-)Sauerstoff zur gezielten Enteisung des Wassers eingesetzt [20]. Dementsprechend führt vermutlich der Lufteintrag während der chemischen Extraktion des Faulschlammes in offenen Behältern teilweise zu einer Oxidation zweiwertiger Eisenionen, welche wiederum eine Ausfällung von gelöstem Phosphor hervorrufen. So wird mutmaßlich ein Teil des Phosphors, der durch die Ansäuerung gelöst wurde, erneut durch remobilisierte Eisenionen gefällt. Dies mindert vermutlich die Effektivität der chemischen Rücklösung. Dass die Oxidation des Eisens eine enorme Auswirkung auf die Rücklösung des Phosphors hat, wurde durch weitere Versuchsreihen bestätigt. Neben den oben erläuterten Ansätzen wurden weitere Ansäuerungsversuche mit zusätzlicher Schwefeldioxidzugabe durchgeführt, welche im Kapitel 5.2.1 ausführlich erläutert werden.

Unter anaeroben Bedingungen findet neben der Eisenreduktion die Reduktion des Sul-

fats zu Sulfid statt [109]. Sulfid kann ebenfalls dreiwertige Eisenionen reduzieren, binden und als Eisensulfid ausfallen. Die geringere Löslichkeit des Eisensulfids im Vergleich zu Eisenphosphat sorgt vermutlich auch dafür, dass Eisenionen teilweise aus Eisenphosphatverbindungen getrennt werden und dadurch Phosphorionen wieder in Lösung gehen. Auf den Einfluss des Sulfids auf die Phosphorrücklösung und die gezielte Trennung der Eisenionen während der chemischen Extraktion wird in Kapitel 5.2.2 ausführlich eingegangen.

5.1.2 Phosphorrücklösung

Welche Phosphorrücklöseraten unter gezieltem Luftausschluss bei verschiedenen pH-Werten erreicht werden können, wurde in mehreren Versuchsreihen unter der Verwendung des Faulschlammes aus der Kläranlage Gifhorn (Phosphorelimination etwa zu 30-40 % durch Bio-P, rest mittels Eisen(III)chloridsulfat) untersucht. Bei jedem Versuch wurden 2 l Faulschlamm in einem luftdicht verschlossenen Glasreaktor mittels Schwefelsäure (40 %) auf den jeweiligen pH-Wert angesäuert. Der Reaktor wurde sowohl nach als auch vor dem Einfüllen des Faulschlammes mit Stickstoffgas gespült. Die Reaktionszeit betrug bei jedem Ansatz eine Stunde. Nach der jeweiligen Ansäuerung entnommene Proben wurden über 0,45 µm-Filter filtriert und das Filtrat mittels Laborküvetten auf $\text{PO}_4\text{-P}$ analysiert. Für die Ermittlung des Rücklöseverhaltens wurden die Konzentrationen an Gesamtphosphor des unbehandelten Schlammes bestimmt. Der TR-Gehalt der Schlammproben lag dabei im Mittel bei 1,84 %, der mittlere pH Wert bei pH 7,43 (Werte zwischen pH 7,32 und 7,55). Abb. 5.2 zeigt die bei verschiedenen pH-Werten ermittelten Phosphorrücklöseraten.

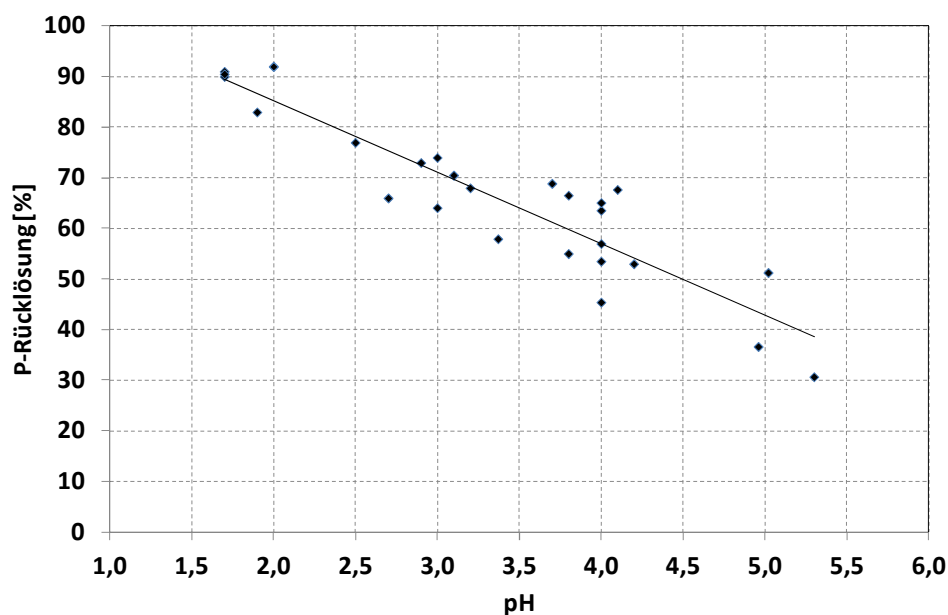


Abb. 5.2: Phosphorrücklöseraten während der anaeroben Extraktionsversuche bei unterschiedlichen pH-Werten

Da die Versuche über mehrere Wochen verteilt stattfanden, waren gewisse Schwankungen sowohl bei der Gesamtposphormenge des Schlammes als auch beim Rücklöseverhalten in der gelösten Phosphorkonzentration zu beobachten. Doch der näherungsweise lineare Anstieg der rückgelösten Phosphormenge mit sinkendem pH-Wert ist deutlich zu erkennen und deckt sich mit den Untersuchungen von WEIDELNER [115]. Die erreichten Rücklöseraten fielen jedoch höher aus als in Vergleichsuntersuchungen. STARK [104] gibt beispielsweise für pH 3 eine Phosphorrücklöserate aus Faulschlamm von ca. 50 % an, welche ca. 20 Prozentpunkte unter den Raten liegt, die in eigenen Versuchen erreicht wurden. Bei halbtechnischen Versuchen setzte WEIDELNER [115] Faulschlämme ein, die überwiegend mit Eisensalzen belastet waren (keine Bio-P) und erreichte bei pH 3 Rücklöseraten von etwa 50 %. SCHAUM [96] ermittelte für zwei Schlämme (jeweils aus Anlagen mit rein chemischer Phosphorelimination mittels Eisensalzen) Phosphorrücklöseraten zwischen 37 und 47 %, wobei beide Schlämme neben Eisen (52 bzw. 24 g Eisen/kg TR) mit 19 bzw. 23 g Aluminium/kg TR ungewöhnlich hohe Aluminiumkonzentrationen aufwiesen.

Die oben aufgeführten Untersuchungen wurden in offenen Behältern bzw. halbtechnischen Versuchsanlagen ohne Maßnahmen zur Verhinderung des Lufteintritts durchgeführt. Bei eigenen Versuchen unter gezielt anaeroben Bedingungen wurde bei pH 3 im Mittel eine Phosphorrücklöserate von 70 % erreicht, welche im Vergleich zu den Untersuchungen der Literatur deutlich höher liegt. Die ausgewählte Reaktionszeit von einer Stunde liegt nicht höher als die der Vergleichsuntersuchungen.

Besonders bei den Untersuchungen von SCHAUM [96] und WEIDELNER [115] war zudem unterhalb von pH 3 ein plötzlicher Anstieg der Phosphorrücklösung zu beobachten. Falls bei diesen Untersuchungen zweiwertige Eisenionen durch Lufteintritt teilweise oxidiert wurden, wurden diese erst wieder bei pH-Werten < 3 in Lösung gebracht, da dreiwertiges Eisen erst in diesem pH-Wert-Bereich rückgelöst werden kann [108]. Bei pH 2 wurden maximale Rücklöseraten von > 90 % erreicht, welche in eigenen Versuchen unter Luftausschluss ebenfalls bei pH 2 erreicht wurden.

GÜNTHER [36] führte vergleichbare Rücklöseversuche aus Faulschlamm unter Luftausschluss in einer halbtechnischen Versuchsanlage durch. Dabei wurden bei pH-Werten zwischen pH 1,8 und pH 2,3 Rücklöseraten von 62 bis 65 % erreicht. Diese liegen ebenfalls deutlich unter der Rücklöserate (90 %), die bei eigenen Versuchen bei pH 2 erreicht wurde. Allerdings wurde bei GÜNTHERS [36] Untersuchungen Wasserstoffperoxid zusätzlich zu Schwefelsäure eingesetzt, um den Schlammauflösung zu unterstützen. Diese Dosierung hebt den Effekt des Luftaufschlusses wieder auf, da Wasserstoffperoxid ein starkes Oxidationsmittel ist. In begleitenden Laboruntersuchungen verzeichnete GÜNTHER [36] ohne Wasserstoffperoxidzugabe bei pH 3 eine Phosphorrücklöserate von 70 %, was sich mit den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen deckt.

5.1.3 Rücklöseverhalten von Stickstoff, Metallen und Schwermetallen

Neben Phosphor wurden für den Faulschlamm aus Gifhorn weitere Inhaltsstoffe auf ihr Rücklöseverhalten bei unterschiedlichen pH-Werten näher untersucht. Dazu wurde der Schlamm (2 Liter) unter Luftausschluss mittels Schwefelsäure (40 %) auf unterschiedliche pH-Werte angesäuert. Jeweils nach Erreichen des gewünschten pH-Wertes wurden Proben entnommen und über 0,45 µm-Filter filtriert. Das Filtrat wurde mittels ICP-Analyse auf verschiedene, gelöste Inhaltsstoffe untersucht, die in Abb. 5.3 und Abb. 5.4 dargestellt sind. Lediglich die Konzentration an $\text{NH}_4\text{-N}$ wurde mittels einer stickstoffsensitiven Sonde analysiert. Für die Ermittlung der Rücklöseraten wurden die Gesamtkonzentrationen der untersuchten Inhaltsstoffe ebenfalls mit Hilfe der ICP-Analyse bzw. stickstoffsensitiver Sonde bestimmt.

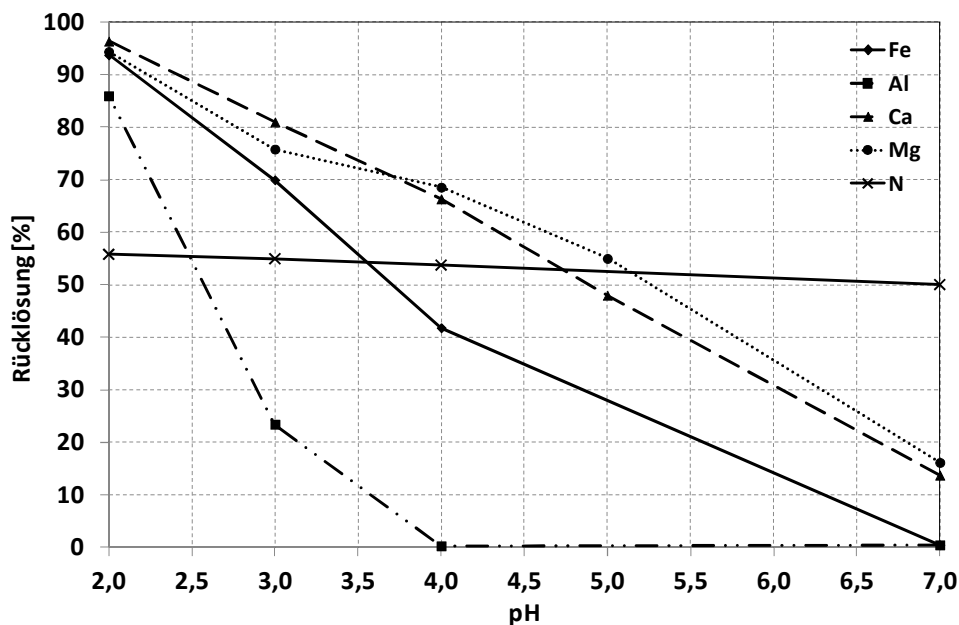


Abb. 5.3: Erreichte Rücklöseraten für Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium und Stickstoff durch Faulschlammansäuerung bei unterschiedlichen pH-Werten

Calcium und Magnesium ließen sich durch die chemische Ansäuerung, im Vergleich zu den anderen Komponenten, wesentlich leichter extrahieren. Diese Mineralien gingen bereits bei pH 4 größtenteils in Lösung (ca. 70 %). Eisen verhielt sich ähnlich wie Phosphor und erreichte dementsprechend vergleichbare Rücklöseraten. Bei pH 3 war eine 70%ige Rücklösung des Eisens zu beobachten. Diese Rücklöserate lag ebenso wie bei Phosphor über den Rücklöseraten, die SCHAUM [96] für diesen pH-Wert bei zwei Schlämmen mit ähnlicher Vorbehandlung ermittelte. Durch die Ansäuerung unter Luftausschluss geht vermutlich Eisen leichter in Lösung. Aluminium ging bei den Ansäuerungsversuchen erst unterhalb von pH 4 in die gelöste Phase über, wobei der signifikante Anstieg der Rücklöserate erst unterhalb von pH 3 zu beobachten war. Bei Stickstoff wurde durch die Ansäuerung keine nennenswerte Steigerung der gelösten Konzentration

on erreicht. Die pH-Absenkung von pH 7 auf pH 2 bewirkte eine Erhöhung der Rücklöserate um lediglich 6 %. Während der anaeroben Stabilisierung geht ein signifikanter Anteil des Stickstoffs durch den Abbau der Biomasse in Lösung [10]. Der restliche Stickstoffanteil im Schlamm nach der Faulung liegt überwiegend organisch und weiterhin in der Biomasse gebunden vor. Um den organisch gebundenen Stickstoff durch eine Ansäuerung in Lösung zu bringen, müsste vermutlich ein vollständiger, saurer Aufschluss des Schlammes durchgeführt werden (z. B. mit Königswasser auf pH 1).

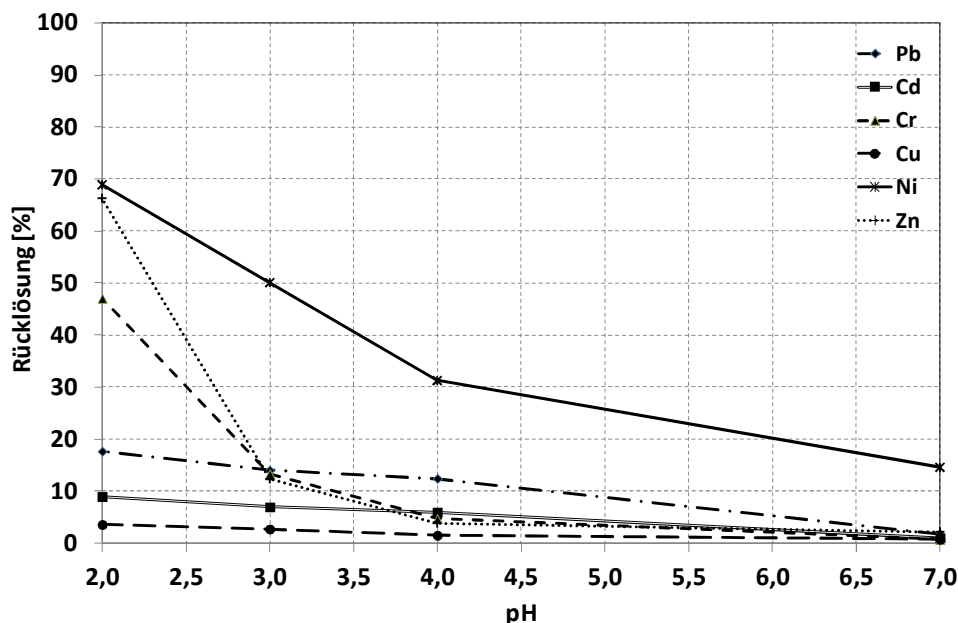


Abb. 5.4: Erreichte Rücklöseraten für einige Schwermetalle durch Ansäuerung des Faulschlammes bei unterschiedlichen pH-Werten

Generell deuteten die chemischen Rücklöseversuche darauf, dass die Schwermetalle, mit Ausnahme des Nickels, durch eine Ansäuerung relativ schwer rückgelöst wurden. Zink und Chrom scheinen erst ab pH 3 in signifikanten Mengen in Lösung zu gehen. Kupfer und Cadmium erreichten bei pH 2 maximale Rücklöseraten von < 10 %. Auch für Quecksilber fiel die Rücklöserate mit maximal 18 % sehr gering aus. Nur bei Nickel wurden auch bei pH-Werten > pH 3 bereits hohe Rücklöseraten erreicht. Bei pH 4 war bereits 30 % des Nickels in Lösung. Die vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass sehr niedrige pH-Werte für eine erhöhte Rücklösung der Schwermetalle erforderlich sind. Insgesamt decken sich die ermittelten Rücklöseraten für alle untersuchten Inhaltsstoffe, außer für Phosphor und Eisen, sehr gut mit anderen Untersuchungsergebnissen [36] [115] [96]. Offenbar hat der Ausschluss des Lufteintritts auf das Rücklöseverhalten der anderen Stoffe keinen signifikanten Einfluss.

Um aufzuschlüsseln, ob bei verschiedenen Schlämmen unterschiedliche Schwermetallrücklösungen zu erwarten sind, werden in Tab. 5.2 zusätzlich Ergebnisse von Rücklöseversuchen mit drei weiteren Schlämmen vorgestellt (vgl. Kapitel 5.3.1). Die drei un-

tersuchten Schlämme (jeweils 2 Liter) wurden ebenfalls unter Luftausschluss mittels Schwefelsäure (40 %) auf pH 3 angesäuert. Dieser pH-Wert wurde gesondert untersucht, da erst ab diesem der Säureverbrauch überproportional stieg, um den nächst tieferen pH-Wert zu erreichen (siehe Kapitel 5.1.4). Zudem zeigten die Versuche mit dem Faulschlamm der Kläranlage Gifhorn, dass die Rücklösung der untersuchten Schwermetalle überwiegend erst unterhalb dieses pH-Wertes stattfindet. Durch eine Ansäuerung auf pH 3 wäre zwar die maximale Phosphorrücklöserate (90 %) nicht erreicht, aber der Säureverbrauch und die Schwermetallbelastung des Fällprodukts könnten signifikant verringert werden. Daher ist der pH-Wert, bei dem die Schwermetalle begrenzt rückgelöst werden und dennoch eine signifikante Nährstoffrücklösung stattfindet, für eine großtechnische Umsetzung von besonderem Interesse.

Tab. 5.2: Rücklöseraten ausgewählter Schwermetalle aus unterschiedlichen Faulschlämmen bei pH 3⁴

| pH 3 | | Faulschlamm A | Faulschlamm B | Faulschlamm C |
|----------------------------------|-----------|---------------|---------------|---------------|
| prozentuale Rücklösung [%] | Cr | 7,9 | 11,2 | < 0,2 |
| | Zn | 17,2 | 7,0 | 7,6 |
| | Cd | n. b. | < 0,9 | 17,9 |
| | Pb | < 3,5 | < 1,2 | < 1,6 |
| | Ni | 23,8 | 21,4 | 18,7 |
| | Cu | < 0,3 | < 0,5 | < 0,04 |

Die Ergebnisse dieses Rücklöseversuchs unterstützen die Schlüsse, die für den zuvor vorgestellten Versuch bei unterschiedlichen pH-Werten gezogen wurden. Abgesehen von Nickel, fielen die Rücklöseraten für die Schwermetalle sehr gering aus. Schwermetalle sind im Faulschlamm überwiegend als Sulfide gebunden. Ein Teil der Schwermetalle liegt in anderen Bindungsformen vor, wie z. B. als Karbonat oder Humat, und kann durch einen Säureeinsatz nur bedingt rückgelöst werden [54]. Offensichtlich gingen bei der pH-Absenkung vom neutralen Bereich auf etwa pH 3 im Wesentlichen nur Schwermetalle aus relativ leicht löslichen Sulfiden in Lösung. Dazu gehörten vorrangig Eisen, aber z. B. auch Nickel und Zink. Kupfer aus dem äußerst schwer löslichen Kupfersulfid wurde offensichtlich nicht zurückgelöst. Auch bei den Untersuchungen von WEIDELNER [115] ist deutlich zu erkennen, dass Schwermetalle erst bei pH 2 in signifikanten Mengen in Lösung gehen. Maximale Rücklöseraten (je nach Element von 15 bis 100 %) wurden erst bei einem pH-Wert von pH 1,5 erreicht.

⁴ Werte übernommen aus der Machbarkeitsstudie zum Seaborne-Verfahren (nicht veröffentlicht) durchgeführt von PFI und Institut für Siedlungswasserwirtschaft der TU-Braunschweig

5.1.4 Säureverbrauch

Je mehr Komponenten in einer Flüssigkeit gemischt vorliegen, desto schwieriger wird die Quantifizierung des erforderlichen Säureeinsatzes zum Einstellen eines bestimmten pH-Wertes über Säure-Base-Gleichgewichte und -Konstanten. Bei Vielstoffgemischen wird daher in der Regel für die Bestimmung des Säureverbrauchs eine Titration durchgeführt. Die Titration ist die kontrollierte Zugabe einer bestimmten Säure und die Beobachtung des sich daraus ergebenden pH-Wertes. Speziell im Faulschlamm ist, neben dem Gleichgewicht der Kohlensäure, eine Vielzahl anderer Reaktionen und Gleichgewichtssysteme an der pH-Wert-Verschiebung beteiligt (Huminsäuren, Phosphorsäure etc.).

Zur Bestimmung des Säureverbrauchs, der für die Einstellung eines bestimmten pH-Wertes im Faulschlamm auf der Seaborne-Anlage erforderlich ist, wurde in Rücklöseversuchen (unter Luftausschluss) jeweils die verwendete Säuremenge in Abhängigkeit des erreichten pH-Wertes aufgezeichnet. Die TR-Gehalte der verwendeten Schlammproben lagen zwischen 16 und 24 g/l. Zur Verdichtung der Datengrundlage wurden zusätzlich zwei Titrationen, für pH-Werte zwischen pH 1,5 und pH 7, unter der Verwendung derselben Schlammproben (ebenfalls mit einer 40%igen Schwefelsäure) unter Luftausschluss durchgeführt. Alle gesammelten Daten werden in Abb. 5.5 vorgestellt. Zum besseren Vergleich der Verbrauchsmengen mit der großtechnischen Anwendung wurde die Säuremenge auf eine 96%ige Lösung hochgerechnet.

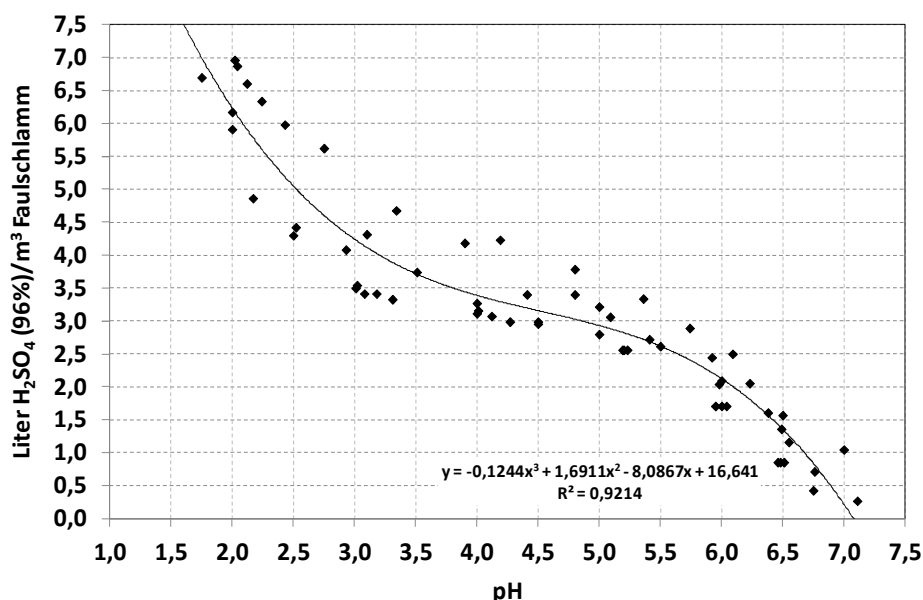


Abb. 5.5: Säureverbrauch in Abhängigkeit des einzustellenden pH-Wertes bei der Ansäuerung des Faulschlammes

Das Diagramm zeigt, dass besonders zwischen pH 5,5 und pH 3,5 ein effektiveres Verhältnis von Säureeinsatz zu pH-Wert-Absenkung vorliegt. In diesem pH-Wert-Bereich ist die Pufferkapazität des Faulschlammes geringer. Demnach kann der pH-Wert bereits

durch Zugabe von ca. 1,1 Liter Schwefelsäure (96 %) pro Kubikmeter Faulschlamm von pH 5,5 auf pH 3,5 reduziert werden. Besonders für niedrigere pH-Werte unterhalb pH 3 steigt der Säureverbrauch sehr deutlich an, so dass zur Verschiebung des pH-Wertes von pH 3,5 auf pH 2 etwa weitere 2,5 l Schwefelsäure (96 %)/m³ eingesetzt werden müssen. Dies bedeutet eine Erhöhung der eingesetzten Säuremenge um ca. 70 %, wobei sich die erreichte Phosphorrücklösung lediglich um weitere 20 % erhöht (von 65 % auf 85 %, vgl. Kapitel 5.1.2).

5.1.5 Fazit der Versuche

Die Rücklöseversuche aus dem Faulschlamm unter Luftausschluss haben gezeigt, dass bei pH 3 eine Phosphorrücklösung bis zu 70 % erreicht werden kann. Gleichzeitig werden bei diesem pH-Wert die Schwermetalle nur begrenzt zurückgelöst. Besonders hinsichtlich der erreichbaren maximalen Phosphorrücklösung ist eine möglichst weitgehende pH-Absenkung erstrebenswert. Jedoch hat die vermehrte pH-Absenkung auch einen erhöhten Säureeinsatz zur Folge, welcher mit entsprechend höheren Kosten verbunden ist. Außerdem muss der pH-Wert für die anschließende Rückgewinnung der Nährstoffe erneut angehoben werden. Je niedriger der Anfangs-pH-Wert, desto höher sind Verbrauch und Kosten für die erforderliche pH-Wert-Erhöhung. Zudem werden durch die Ansäuerung auf sehr tiefe pH-Werte die Schwermetallrücklöseraten deutlich erhöht. Eine vollständige Rücklösung und ggf. Trennung der Schwermetalle kann jedoch nicht erreicht werden, da sich einige Schwermetalle trotz starker pH-Absenkung sehr schlecht oder gar nicht rücklösen lassen. In Bezug auf die Wirtschaftlichkeit und die Produktqualität des Verfahrens (geringe Schwermetallbelastung) kann eine anfängliche Ansäuerung auf etwa pH 3 bis 4 im Rahmen einer Nährstoffrückgewinnung aus Faulschlämmen vorteilhaft sein, da in diesem pH-Wert-Bereich der Säureverbrauch und die Schwermetallrücklösung deutlich reduziert werden. Daher wird dieser pH-Wert-Bereich zur Faulschlammextraktion bei großtechnischen Untersuchungen, die in Kapitel 6 vorgestellt werden, auf der Seaborne-Anlage näher untersucht und anschließend wirtschaftlich bewertet.

5.2 Fixierung der Eisenionen während der Extraktion

Während der chemischen Behandlung des Faulschlamms werden neben Phosphor auch signifikante Mengen Eisenionen zurückgelöst. Nach der Ansäuerung und der anschließenden Fest/Flüssig-Trennung befinden sich beide Stoffe zunächst weiterhin in Lösung. Durch die pH-Wert-Anhebung, welche für eine Ausfällung und Rückgewinnung des Phosphors erforderlich ist, wird neben anderen Fällungsprodukten auch Eisenphosphat ausgefällt. Bezüglich der landwirtschaftlichen Verwertbarkeit des hergestellten Produkts ist es jedoch von Interesse, den Eisenphosphatanteil möglichst gering zu hal-

ten. Als Fällmittel werden daher überwiegend Magnesium- oder Calciumverbindungen bevorzugt. Doch die Löslichkeitsprodukte der Verbindungen, die Phosphor mit diesen drei Stoffen eingeht, liegen bei pH-Werten oberhalb von pH 6 in ähnlicher Größenordnung. Dadurch ist es kaum möglich, während der Rückgewinnung des Phosphors, bei gleichzeitiger Anwesenheit des Eisens, ausschließlich Magnesium- und Calciumphosphatverbindungen auszufällen. Bei den nachfolgend vorgestellten Versuchen wurde untersucht, ob es möglich ist, die Eisenionen nach einer Ansäuerung weiterhin im Schlamm zu fixieren und somit während der Fest/Flüssig-Trennung zusammen mit anderen Feststoffen aus dem Prozessstrom auszuschleusen. In zwei Versuchsreihen wurde die Eignung des Wasserstoffperoxids bzw. Natriumsulfids zur Fixierung der Eisenionen untersucht.

5.2.1 Eisenfixierung mittels Wasserstoffperoxid

Die Vermutung, dass die Oxidation des Eisens während einer chemischen Extraktion einen essentiellen Einfluss auf die Rücklösung des Phosphors hat, wurde bereits durch die unter Luftausschluss durchgeführten Versuche aufgestellt. Neben diesen bereits erläuterten Ansätzen wurden weitere Ansäuerungsversuche durchgeführt, bei denen zusätzlich zur Schwefelsäure Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel zum Einsatz kam. Die Wasserstoffperoxidzugabe sollte dabei zur gezielten Fällung der gelösten, zweiwertigen Eisenionen aus dem Faulschlamm dienen. Sowohl eigene Untersuchungen als auch Literaturhinweise [96] gaben Anlass zu prüfen, ob beim Wasserstoffperoxideinsatz neben der Ausfällung von Eisen auch ein Verlust gelöster Phosphorionen stattfindet. Erwartet wurde, dass bei pH-Werten unterhalb pH 4 (bei $\text{pH} < 4$ erreicht Eisenphosphat eine hohe Löslichkeit) Eisenionen gefällt werden können, ohne die gelöste Phosphorkonzentration zu beeinflussen. Dazu wurden in Parallelansätzen reine Ansäuerungsversuche und Versuche mit zusätzlicher Wasserstoffperoxidzugabe durchgeführt.

Bei den Versuchen mit drei verschiedenen Schlämmen wurden dem Faulschlamm, der zuvor in offenen Glasbehältern auf pH 3 angesäuert wurde, nach Einstellung des pH-Wertes jeweils 6 ml einer 35%igen Wasserstoffperoxidlösung zugegeben (Angaben zur Herkunft der Schlämme finden sich in Kapitel 5.1.1). Sämtliche nach Ansäuerung bzw. Wasserstoffperoxidzugabe entnommene Proben wurden über 0,45 µm-Filter filtriert und das Filtrat mittels Laborküvetten auf $\text{PO}_4\text{-P}$ untersucht. Für die Ermittlung des Rücklöseverhaltens wurde die Gesamtphosphorkonzentration des unbehandelten Schlammes bestimmt und zur Überprüfung der Schwermetallrücklösung fand eine Analyse der Proben vor und nach Ansäuerung mittels ICP auf ausgewählte Schwermetalle statt.

Bei der Betrachtung der Rücklöseraten der Schwermetalle (Tab. 5.3) lässt sich bei pH 3 hinsichtlich der Zugabe von Wasserstoffperoxid kein eindeutiger Einfluss auf die Rücklösung erkennen. Neben einigen höheren Rücklöseraten wurden auch geringere Rück-

lösungen nach Wasserstoffperoxidzugabe ermittelt. Nickel wurde als einziges Schwermetall identifiziert, dessen Konzentration sich bei allen drei Schlämmen durch eine Oxidation erhöhte. Die Kupfer- und Bleikonzentrationen wurden von der Wasserstoffperoxid dosierung nicht beeinflusst. Bei Chrom, Zink und Cadmium ließen sich je nach eingesetztem Schlamm sowohl niedrigere als auch höhere Rücklöseraten beobachten.

Tab. 5.3: Rücklöseraten ausgewählter Schwermetalle unterschiedlicher Faulschlämme jeweils nach Ansäuerung und Wasserstoffperoxidzugabe⁵

| pH 3 | | Faulschlamm A | | Faulschlamm B | | Faulschlamm C | |
|----------------------------|-----------|------------------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|--|
| | | nur H ₂ SO ₄ | H ₂ SO ₄ + 6 ml H ₂ O ₂ (35 %) | nur H ₂ SO ₄ | H ₂ SO ₄ + 6 ml H ₂ O ₂ (35 %) | nur H ₂ SO ₄ | H ₂ SO ₄ + 6 ml H ₂ O ₂ (35 %) |
| prozentuale Rücklösung [%] | Cr | 7,9 | 6,4 | 11,2 | 2,6 | < 0,2 | < 0,2 |
| | Zn | 17,2 | 28,8 | 7,0 | 6,9 | 7,6 | 5,3 |
| | Cd | n. b. | / | < 0,9 | < 0,9 | 17,9 | 22,3 |
| | Pb | < 3,5 | < 3,5 | < 1,2 | < 1,2 | < 1,6 | < 1,6 |
| | Ni | 23,8 | 47,6 | 21,4 | 34,8 | 18,7 | 19,3 |
| | Cu | < 0,3 | < 0,3 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,04 | < 0,04 |

Wie die in Tab. 5.4 dargestellten Ergebnisse belegen, wurde die Phosphorrücklösung bei allen Versuchsansätzen durch die zusätzliche Wasserstoffperoxid dosierung deutlich reduziert. Der Mittelwert der erzielten Rücklöseraten verringerte sich dabei von 53,7 % auf 26,6 %.

Tab. 5.4: Prozentuale Phosphorrücklösung unterschiedlicher Faulschlämme jeweils nach Ansäuerung mittels Schwefelsäure- und Wasserstoffperoxidzugabe⁵

| pH 3 | PO ₄ -P in Lösung nach Ansäuerung auf pH 3 (in offenen Behältern) | |
|-------------|---|--|
| | nur H ₂ SO ₄ | H ₂ SO ₄ + 6 ml H ₂ O ₂ (35 %) |
| Faulschlamm | [%] | [%] |
| A | 50,4 | 31,8 |
| B | 60,7 | 20,1 |
| C | 30,2 | 15,3 |
| D | 73,4 | 39,2 |

Wie in Kapitel 5.1.3 bereits gezeigt, liegt nach einer Ansäuerung auf pH 3 ein signifikanter Anteil der Eisenionen in gelöster Form vor. Die erzielten Versuchsergebnisse deuten darauf hin, dass gelöste zweiwertige Eisenionen durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid zu Eisen(III) oxidiert wurden und dabei zum Teil mit Phosphorionen als schwerlösliches Eisenphosphat ausfielen. Diese These wurde in einem weiteren Laborversuch

⁵ Werte übernommen aus der Machbarkeitsstudie zum Seaborne-Verfahren (nicht veröffentlicht) durchgeführt von PFI und Institut für Siedlungswasserwirtschaft der TU-Braunschweig

untersucht, bei dem auch die gelösten Eisen(II)- und Eisen(III)-Konzentrationen bestimmt wurden.

Um der Frage nachzugehen, welchen Einfluss das verwendete Oxidationsmittel bei unterschiedlichen pH-Werten auf die Phosphor- bzw. Eisenkonzentration ausübt, wurden weitere Ansäuerungsversuche mit Wasserstoffperoxidzugabe durchgeführt (mit dem Faulschlamm der Kläranlage Gifhorn). Zur Überprüfung, ob eine Reduzierung der Wasserstoffperoxidzugabe die Verluste an gelösten Phosphorionen vermindern aber dennoch zur Oxidation und Ausfällung des Eisens führen kann, wurde die Zugabemenge an Wasserstoffperoxid reduziert. In fünf Ansätzen wurden unterschiedliche pH-Werte von pH 6 bis 2 eingestellt. Je Ansatz wurden 250 ml Faulschlamm mit 50%iger Schwefelsäure angesäuert. Dabei betrug die Reaktionszeit der Schwefelsäure eine Stunde. Anschließend wurden den einzelnen Ansätzen jeweils 1,5 ml 30%ige Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt. Alle nach Ansäuerung bzw. nach Wasserstoffperoxidzugabe entnommene Proben wurden über 0,45 µm-Filter filtriert und das Filtrat mittels Laborküvetten auf PO₄-P, Eisen(II) und Eisen(III) analysiert. Für die Ermittlung des Rücklöseverhaltens wurden die Konzentrationen der unbehandelten Originalprobe ebenfalls bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tab. 5.5 dargestellt.

Tab. 5.5: Jeweils bei unterschiedlichen pH-Werten nach Ansäuerung bzw. Wasserstoffperoxidzugabe ermittelte, gelöste PO₄-P-, Eisen(III)- und Gesamteisenkonzentrationen

| Gesamtkonzentration im Schlamm | | | Nach Ansäuerung in Lösung | | | Nach Ansäuerung und H ₂ O ₂ -Zugabe in Lösung | | |
|--------------------------------|-------------------|--------|---------------------------|---------|-------------------|---|---------|-------------------|
| P _{ges} | Fe _{ges} | | PO ₄ -P | Fe(III) | Fe _{ges} | PO ₄ -P | Fe(III) | Fe _{ges} |
| [mg/l] | [mg/l] | | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] |
| 661 | 583 | pH 2,0 | 569,0 | 138,2 | 516,6 | 310,0 | 68,8 | 68,8 |
| | | pH 3,0 | 501,0 | 27,0 | 500,0 | 224,0 | 13,0 | 13,0 |
| | | pH 3,6 | 456,0 | 28,0 | 431,0 | 189,0 | 3,1 | 3,1 |
| | | pH 5,0 | 276,0 | 46,2 | 159,6 | 154,0 | 4,1 | 4,1 |
| | | pH 6,0 | 138,4 | 27,3 | 98,4 | 91,2 | 2,3 | 2,3 |

Die Versuchsergebnisse belegen, dass die Wasserstoffperoxiddosierung nach der Ansäuerung zur Oxidation der zweiwertigen Eisenionen zu dreiwertigen führte. Diese wiederum banden sich offensichtlich mit gelösten Phosphorionen und fielen erneut aus. Dieser Verlust gelöster Phosphorionen scheint überraschenderweise ebenfalls bei pH 2 einzutreten. Aufgrund der guten Löslichkeit des Eisenphosphats bei pH 2 wurde vor Versuchsdurchführung davon ausgegangen, dass bei diesem pH-Wert nur geringe Phosphorverluste auftreten würden. Ausgehend von einem stöchiometrischen Verhält-

nis zwischen Eisen und Phosphor von 1 : 1 für die Bildung von Eisen(III)phosphat zeigen die Versuchsergebnisse für jeden untersuchten pH-Wert, dass aufoxidierte Eisenionen aus stöchiometrischer Sicht der Fällung der Phosphationen eindeutig zugeordnet werden können (Tab. 5.6).

Tab. 5.6: Während der Ansäuerungsversuche durch Wasserstoffperoxiddosierung gefällte Mengen Phosphat- bzw. Eisenionen

| | pH 2 | pH 3 | pH 3,6 | pH 5 | pH 6 |
|--|------|------|--------|------|------|
| Fe gefällt [mmol] | 8,0 | 8,7 | 7,7 | 2,8 | 1,7 |
| PO₄-P gefällt [mmol] | 8,4 | 8,9 | 8,6 | 3,9 | 1,5 |

Ähnliche Laborversuche mit Faulschlamm, jedoch nicht zur Phosphorrückgewinnung sondern zur Schlammkonditionierung, führte SCHAUM [96] mit einer Dosierung von 10 kg H₂O₂/Mg TR und für pH-Werte zwischen pH 1 und 7 durch. Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass zwischen pH 2 und 3 die Rücklösung von Eisenionen, im Vergleich zu den Ansätzen ohne Wasserstoffperoxiddosierung, deutlich geringer ausfiel. Erklärt wurde dies durch die Oxidation des Eisens und die Bildung von Eisen-Hydroxo-Komplexen. Auf die Bildung von Eisenphosphat geht SCHAUM [96] nicht ein. Allerdings kann seinen Versuchsergebnissen entnommen werden, dass im selben pH-Wert-Bereich ebenfalls ein Rückgang der Phosphorrücklöseraten infolge der Wasserstoffperoxiddosierung stattgefunden hat. Daher wird vermutet, dass sich bei seinen Versuchen neben Eisen-Hydroxiden auch Eisenphosphatverbindungen gebildet haben. Bei den Untersuchungen von GÜNTHER [36], ebenfalls mit Faulschlamm, wurden für pH 2, 3 und 4 geringere Wasserstoffperoxidmengen verwendet und ein Rückgang der Phosphorrücklösung beobachtet. Da die Eisenkonzentrationen bei den Versuchen jedoch nicht bestimmt wurden, kann keine Aussage über die Eisenphosphatausfällung getroffen werden.

Zusammenfassend wird für diese Versuchsreihe festgehalten, dass sich eine selektive Fixierung der Eisenionen, ohne Phosphorverluste hervorzurufen, mithilfe einer Wasserstoffperoxiddosierung auch bei niedrigen pH-Werten nicht erfolgreich umsetzen ließ.

5.2.2 Sulfidische Eisenfixierung

In der nachfolgend vorgestellten Versuchsreihe wurde untersucht, ob es möglich ist, die Eisenionen nach einer Ansäuerung des Faulschlammes durch eine sulfidische Fällung im Schlamm zu fixieren und somit während der Fest/Flüssig-Trennung zusammen mit anderen Feststoffen aus dem Prozessstrom auszuschleusen. Die sulfidische Fällung des Eisens ist ein bereits bekanntes Verfahren, doch die simultane Fällung dessen unmittelbar nach der Ansäuerung und noch vor der Trennung der Feststoffe stellt ein neues Untersuchungsgebiet dar. Bereits durchgeführte Untersuchungen zeigen, dass während der sulfidischen Eisenfällung, nach Ansäuerung und Feststofftrennung, neben Eisen

auch signifikante Phosphormengen ausgefällt werden [36]. Die hier vorgestellte Verfahrensweise hatte zum Ziel, diese Phosphorverluste zu minimieren bzw. zu verhindern. Durch zwei unterschiedliche Versuchskomplexe sollte bestimmt werden, welche Dosierungsmengen Natriumsulfids für die Fixierung und Ausfällung der Eisenionen erforderlich sind und welches der optimale pH-Wert für die Reaktion ist.

5.2.2.1 Material und Methoden

Im ersten Versuchskomplex sollten Fällungsversuche in Bechergläsern (1 Liter) die optimalen Randbedingungen für die simultane Eisenfällung während der Extraktion bestimmen. Dazu wurden jeweils 800 ml des verwendeten Faulschlammes angesäuert und anschließend wieder neutralisiert, wobei während der Anhebung des pH-Wertes regelmäßig bei verschiedenen pH-Werten Proben gezogen und auf gelöstes $\text{PO}_4\text{-P}$ bzw. Eisen analysiert wurden. Dadurch sollte identifiziert werden, in welchem pH-Spektrum die Ausfällung des Eisenphosphats bevorzugt stattfindet. Desweiteren wurden in mehreren Batchansätzen jeweils 800 ml Faulschlamm aus der Kläranlage Gifhorn zunächst angesäuert und anschließend mit unterschiedlichen Natriumsulfidmengen (15%ige Lösung) versetzt. Die Fällungsversuche wurden für verschiedene pH-Werte wiederholt. Jeweils vor und nach den Natriumsulfidzudosierungen fanden Untersuchungen der Proben auf gelöste $\text{PO}_4\text{-P}$ und Eisenkonzentrationen mittels Dr. Lange Testküvetten statt. Für jegliche Ansäuerungsmaßnahmen wurde eine 40%ige Schwefelsäurelösung und für die pH-Wert-Anhebungen eine 10%ige Natronlauge verwendet.

Der zweite Versuchskomplex diente der Untersuchung der technischen Umsetzbarkeit der Maßnahme als Teil eines gesamten Rückgewinnungsverfahrens. Dabei wurden die großtechnisch erforderlichen Verfahrensschritte im Labormaßstab nachgestellt. Für die Fällungsversuche wurden 3-Liter-Bechergläser eingesetzt und die Fest/Flüssig-Trennung mittels einer Laborzentrifuge durchgeführt. Alle verwendeten Betriebsmittel und dazugehörigen Mengenangaben sowie die relevanten Inhaltsstoffe des verwendeten Faulschlammes werden im folgenden Kapitel 5.2.2.2 bei der Ergebnisdarstellung dieser Versuchsreihe angegeben.

5.2.2.2 Versuchsergebnisse

Versuchskomplex 1

Bei den nachfolgend vorgestellten Laborversuchen wurde untersucht, in welchem pH-Wert-Bereich eine sulfidische Eisenfixierung im Faulschlamm effektiv durchgeführt werden kann, so dass während der Fällung nur Eisensulfide und keine Eisenphosphatverbindungen ausfallen. Zudem sollte der erforderliche Fällmitteleinsatz bestimmt werden.

Im ersten Becherglasversuch wurde der Faulschlamm auf pH 3 angesäuert, der pH-Wert anschließend stufenweise mittels Natronlauge erhöht und die pH-abhängige Aus-

fällung von Phosphat- und Eisenionen beobachtet. Abb. 5.6 stellt die nach jeder pH-Wert-Einstellung ermittelten, gelösten $\text{PO}_4\text{-P}$ - und Eisenkonzentrationen dar.

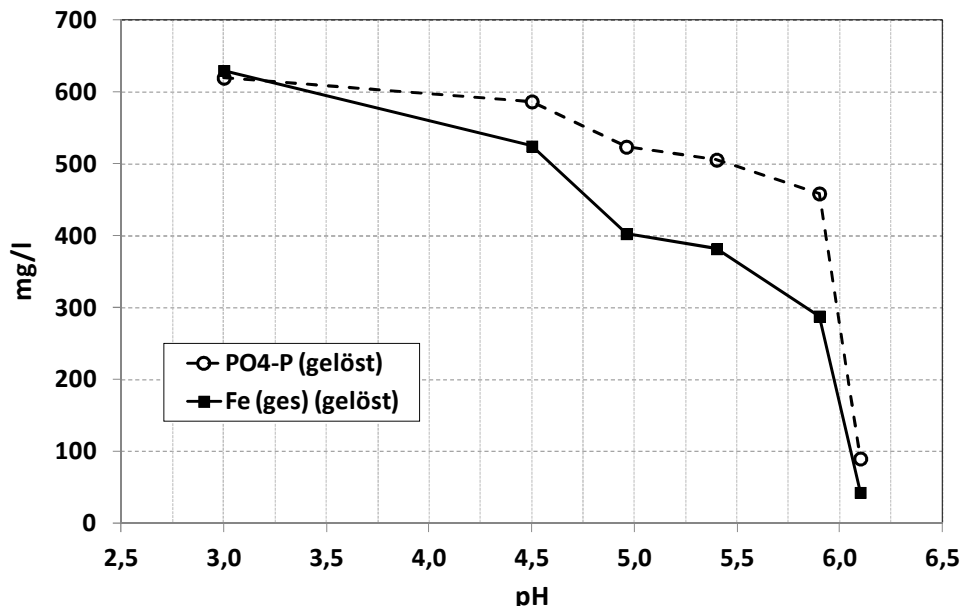


Abb. 5.6: Gelöste $\text{PO}_4\text{-P}$ - und Eisenkonzentrationen während der pH-Wert-Erhöhung des auf pH 3 angesäuerten Faulschlamm

Die Versuchsergebnisse verdeutlichen, dass die gelöste Phosphatkonzentration ab einem pH-Wert von 4,5 signifikant abnahm. Während bei pH 5,8 etwa 23 % des gelösten Phosphats erneut in die Feststoffphase überführt wurden, fielen bei pH 6,2 die Phosphationen scheinbar zusammen mit den Eisenionen fast vollständig aus.

Um zu überprüfen, ob die Phosphatausfällungen auch bei Anwesenheit von Sulfidionen im gleichen Umfang eintreten, wurden Fällungsversuche mit unterschiedlichen Natriumsulfidzudosierungen speziell bei einem pH-Wert von 5,7 durchgeführt. Dabei wurde nach der Faulschlammansäuerung auf pH 3 Natriumsulfid zudosiert und anschließend der untersuchte pH-Wert von 5,7 mittels Natronlauge eingestellt. Für jede Dosiermenge wurde ein separater Ansatz verwendet. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe, welche in Abb. 5.7 zusammengefasst sind, belegen, dass bei pH 5,7 und einem stöchiometrischem Verhältnis zwischen Sulfid und Eisen von 1,3 : 1 (S : Fe) 95 % des Eisens ausgefällt wurden. Desweiteren zeigen die Ergebnisse, dass die gelöste Phosphatkonzentration mit zunehmender Natriumsulfiddosierung zunahm. Mutmaßlich führte die Zugabe des Sulfids teilweise auch zur Rücklösung der Eisenionen aus Eisenphosphatverbindungen, da die Löslichkeit des Eisensulfids unter den untersuchten Bedingungen (pH 5,7) geringer ist als die des Eisenphosphats. Vermutlich wurde dadurch zusätzlich Phosphor remobilisiert, so dass sich der gelöste Phosphoranteil trotz gleichbleibendem pH-Wert erhöhte. Der unerwünschte Effekt, dass zuvor remobilisierte Phosphationen während der Erhöhung des pH-Wertes erneut mit Eisen ausfallen, wurde demzufolge verhindert.

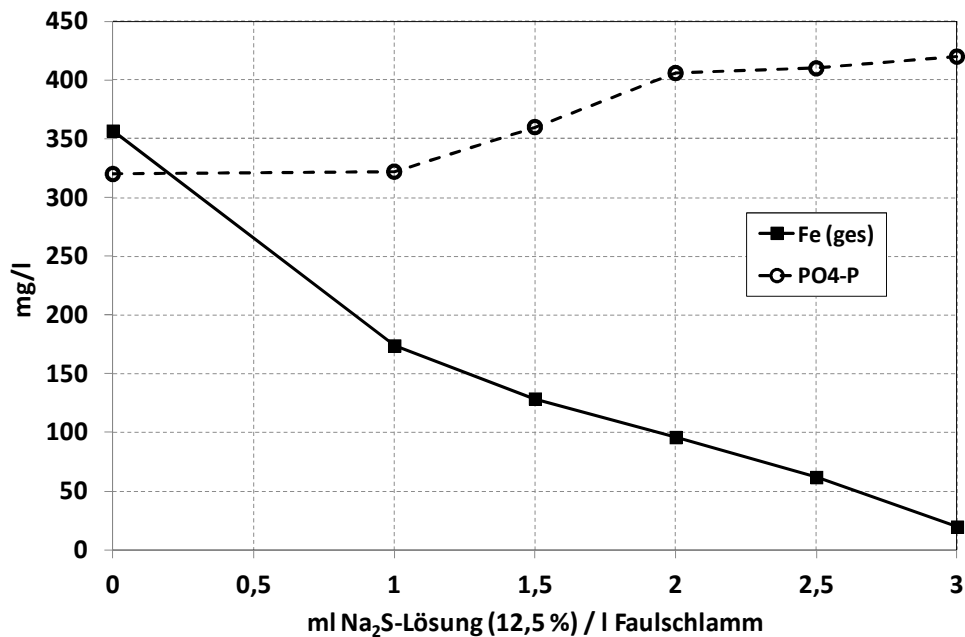


Abb. 5.7: Gelöste Eisen- und Phosphatkonzentrationen während der sulfidischen Fällungsversuche bei pH 5,7 für unterschiedliche Dosiermengen

In weiteren Fällungsversuchen wurde das stöchiometrische Verhältnis zwischen Sulfid- und Eisenionen näher untersucht, welches für eine effektive sulfidische Eisenfixierung erforderlich ist. Gleichzeitig sollte der optimale pH-Wert-Bereich der Reaktion weiter eingegrenzt werden. Dazu wurden in mehreren Ansätzen Faulschlammproben angesäuert und unterschiedliche Natriumsulfidmengen zudosiert. Für die Auswertung (Abb. 5.8) wurde jeweils die gefällte Menge Eisenionen zu der eingesetzten Natriumsulfidmenge für unterschiedliche pH-Werte ins molare Verhältnis gesetzt.

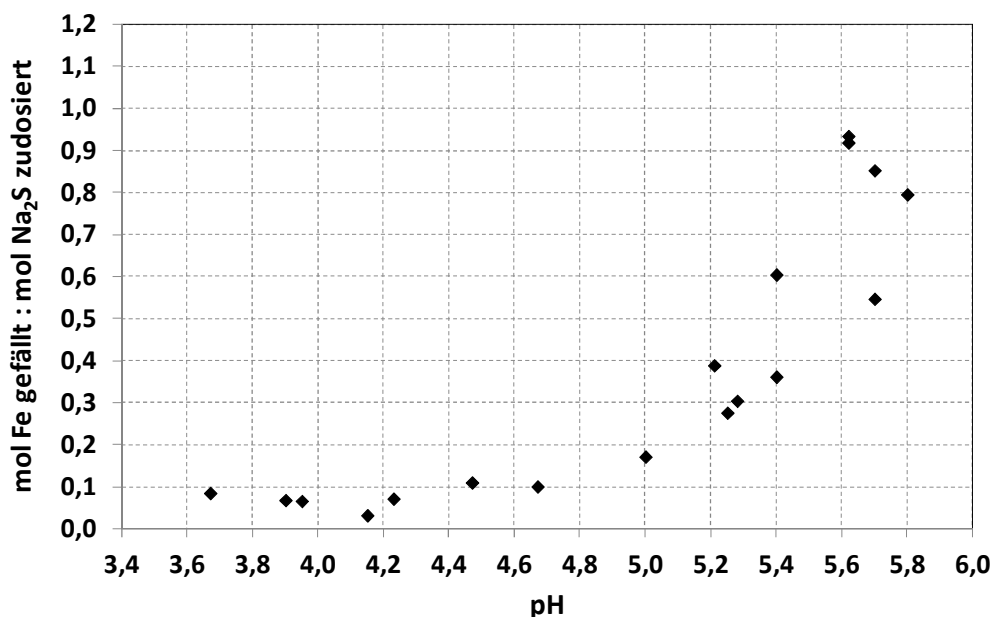


Abb. 5.8: Molares Verhältnis zwischen zudosierten Natriumsulfid- und gefällten Eisenionen bei unterschiedlichen pH-Werten

Zu erkennen war, dass die simultane Eisenfällung offensichtlich erst bei pH-Werten oberhalb pH 5,2 effektiv durchzuführen ist. Um die Menge erforderlichen Fällmittels (Natriumsulfid) möglichst gering zu halten, sollte die sulfidische Eisenfixierung in einem pH-Wert-Bereich zwischen pH 5,5 und 5,8 durchgeführt werden.

Die Ergebnisse des ersten Versuchs, welche in Abb. 5.6 vorgestellt sind, belegten, dass die simultane Eisenfällung möglichst bei pH-Werten unterhalb pH 5,5 durchgeführt werden sollte, um die Eisenphosphatausfällungen zu minimieren. In der zweiten Versuchsreihe wurde jedoch festgestellt, dass die Phosphatausfällung durch die Natriumsulfidzugabe verhindert wurde und die Eisenfixierung bei pH 5,7 effektiv durchgeführt werden konnte. Zusammen mit den Ergebnissen dieser Versuchsreihe kann also der pH-Wert-Bereich, der insgesamt sowohl für die technische als auch für die wirtschaftliche Umsetzbarkeit der untersuchten Maßnahme erforderlich ist, zwischen pH 5,5 und 5,7 identifiziert werden. Dabei führen in diesem Bereich höhere pH-Werte zu niedrigerem Fällmitteleinsatz und somit zu geringeren Kosten. Doch je näher die Fällung an pH 5,7 durchgeführt wird, desto höher ist die Gefahr, dass auch Eisenionen ungewollt mit Phosphationen ausfallen. Da der pH-Wert-Bereich ohnehin sehr eng liegt, ist bei einer großtechnischen Umsetzung der untersuchten Methode auf größte Sorgfalt und Präzision bei der pH-Wert-Einstellung zu achten.

Desweiteren wurde bei den durchgeführten Fällungsversuchen festgestellt, dass Natriumsulfid bei der Zudosierung alkalisch reagiert und den pH-Wert signifikant erhöht. Da der pH-Wert sowohl bei der Fixierung des Eisens im Schlamm als auch bei der späteren Nährstoffrückgewinnung ohnehin erhöht werden muss, wurde die durch Natriumsulfidzugabe erreichbare pH-Wert-Erhöhung zusätzlich untersucht. Die bereits durchgeführten Versuche belegten, dass der erhöhte Einsatz des Natriumsulfids die Fixierung des Eisens positiv beeinflusst und gleichzeitig dafür sorgt, dass höhere Phosphormengen zurückgelöst werden. Somit könnte eine überstöchiometrische Dosierung des Natriumsulfids trotz des erhöhten Chemikalienverbrauchs insgesamt vorteilhaft sein. Um die Laugeersparnis und damit die Gesamtwirtschaftlichkeit besser beurteilen zu können, wurde in einem weiteren Versuch die in Abb. 5.9 dargestellte pH-Wert-Verschiebung im Faulschlamm infolge der Natriumsulfidzugabe ermittelt. Dazu wurden 3 Liter Faulschlamm in einem Glasbehälter zunächst mittels Schwefelsäure (40 %) auf pH 3 angesäuert. Anschließend wurde dem Faulschlamm kontinuierlich Natriumsulfid (15%ige Lösung) zudosiert und der pH-Wert, der sich bei jeder Zugabe ergab, aufgenommen (nach jeweils ca. 10 Minuten Reaktionszeit).

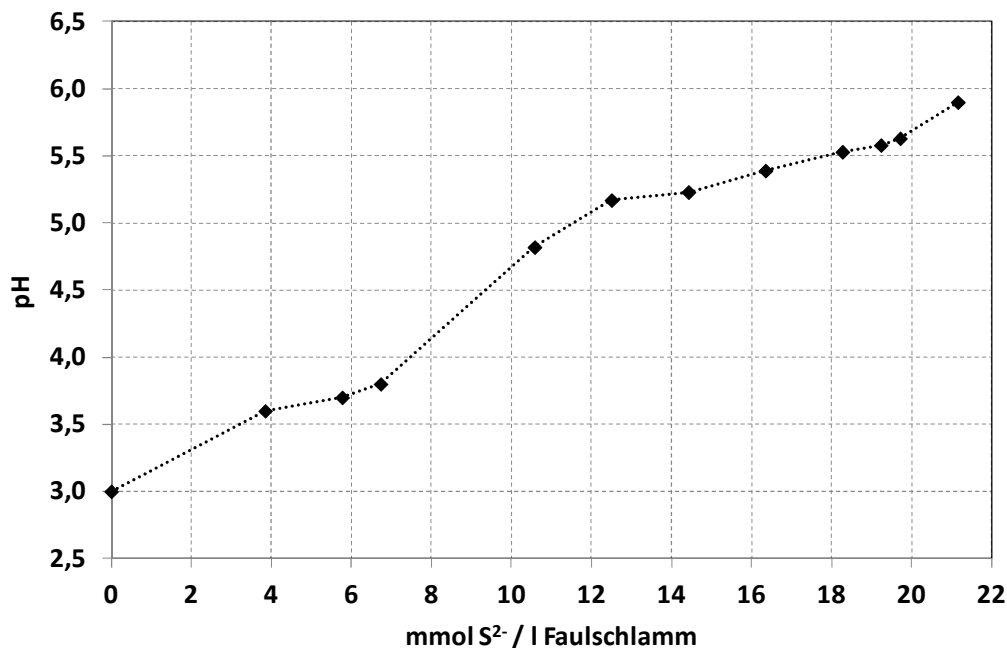


Abb. 5.9: pH-Wert-Verschiebung im Faulschlamm durch Natriumsulfidzugabe

Bei pH 3 wurde in dem verwendeten Faulschlamm eine gelöste Eisenkonzentration von 327 mg/l gemessen. Um ca. 90 % des Eisens fixieren zu können, war bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1,2 (Fe : S) eine Natriumsulfiddosierung von ca. 3,8 ml Natriumsulfid (15 %)/l Faulschlamm erforderlich. Die Ergebnisse in Abb. 5.9 zeigen, dass diese Fällmittelzugabe den pH-Wert bereits von pH 3 auf pH 4 erhöhte. Die Verdopplung der zudosierten Menge führte dazu, dass pH-Werte oberhalb von pH 5 erreicht wurden und somit der für die Eisenfixierung erforderliche zusätzliche Laugeeinsatz signifikant verringert wurde.

Insgesamt belegten die Ergebnisse des ersten Versuchskomplexes, dass die untersuchte Maßnahme in einem pH-Wert-Bereich von pH 5,5 bis pH 5,7 durchaus effektiv durchgeführt werden kann. Neben dem empfohlenen pH-Wert-Bereich konnte auch für den erforderlichen Fällmitteleinsatz ein Bereich von 0,8 bis 1,3 Mol Sulfid pro Mol vorhandenen Eisens angegeben werden. Falls Eisenionen nicht vollständig aus dem Prozessstrom entfernt werden müssen, kann die Sulfidzugabe bis auf ein stöchiometrisches Verhältnis von 0,78:1 (S:Fe) verringert werden. Bei dem entsprechenden Fällmitteleinsatz werden immerhin noch 65 % des Eisens erneut im Schlamm fixiert.

Versuchskomplex 2

Nach der Untersuchung der Betriebsparameter, die für eine simultane Fixierung des Eisens während der Extraktion erforderlich sind, wurden diese in einer weiteren Versuchsreihe als Teil eines Gesamtverfahrens zur Nährstoffrückgewinnung im Labormaßstab umgesetzt. Diese labortechnische Untersuchung diente zur Simulation und Vorbereitung der großtechnischen Umsetzung der vorgestellten Methode, worauf in Kapitel 6

näher eingegangen wird. Die jeweils verwendeten Chemikalien inklusive Mengenangaben, relevante Schlamminhaltsstoffe und die in den einzelnen Stufen der Versuchsreihe erzielten Ergebnisse sind gemeinsam mit einer schematischen Darstellung in Abb. 5.10 zusammengefasst.

| | | | | | | | | |
|--|----------------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Faulschlamm gelöste Stoffe | TR g/kg | pH | Ca²⁺ mg/l | Mg²⁺ mg/l | Fe²⁺ mg/l | Fe_{ges} mg/l | P_{ges} mg/l | PO₄-P mg/l |
| | - | - | 137,8 | 39,4 | 1,37 | 1,9 | - | 188,8 |
| Gesamt- konzentration | TR g/kg | pH | Ca²⁺ mg/l | Mg²⁺ mg/l | Fe²⁺ mg/l | Fe_{ges} mg/l | P_{ges} mg/l | PO₄-P mg/l |
| | 25,63 | 7,61 | 944,6 | n. b. | 632,4 | 669,8 | 926,5 | - |
| 1. Stufe: pH mittels H ₂ SO ₄ (40 %) auf pH 3,8 1 Stunde Reaktionszeit Probemenge: 2000 g <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> Faulschlamm 2000 g </div> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> H₂SO₄ 7 ml </div> </div> | | | | | | | | |
| Probe nach Stufe 1 | TR g/kg | pH | Ca mg/l | Mg mg/l | Fe²⁺ mg/l | Fe_{ges} mg/l | PO₄-P mg/l | NH₄-N mg/l |
| | 32,65 | 3,8 | 873 | n. b. | 428 | 490 | 685 | 780 |
| 2. Stufe: Na ₂ S-Zugabe (15 %) bis pH 5,7 1 Stunde Reaktionszeit <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> Na₂S (15 %) Menge: 10,1 g </div> </div> | | | | | | | | |
| anschließende Fest/Flüssig-Trennung Die erhaltene Flüssigphase wurde auf zwei Ansätze verteilt. | | | | | | | | |
| Probe nach Stufe 2 | TR g/kg | pH | Ca mg/l | Mg mg/l | Fe²⁺ mg/l | Fe_{ges} mg/l | PO₄-P mg/l | NH₄-N mg/l |
| | 82,33 | 5,56 | 822 | 160 | 1,44 | 1,64 | 675 | 772 |
| Stufe 3a: 1. Schritt: Mg-Zugabe 2. Schritt: Soda-Zugabe bis pH 9,2 1 Stunde Reaktionszeit Probemenge: 793 g <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> Mg(NO₃)₂ Menge: 765 mg </div> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> Na₂CO₃ (Lsg. 100 g/l) Menge: 26 ml </div> </div> | | | | | | | | |
| Probe nach Stufe 3.a | TR g/kg | pH | Ca mg/l | Mg mg/l | Fe²⁺ mg/l | Fe_{ges} mg/l | PO₄-P mg/l | NH₄-N mg/l |
| | 20,02 | 9,2 | 216 | 218 | 1,22 | 1,55 | 1,43 | 510 |
| Stufe 3b: 1. Schritt: Mg-Zugabe 2. Schritt: NaOH-Zugabe bis pH 8,8 3. Schritt: Soda bis pH 9,2 1 Stunde Reaktionszeit Probemenge: 793 g <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> Mg(NO₃)₂ Menge: 765 mg </div> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> NaOH (Lsg. 200 g/l) Menge: 15 ml Na₂CO₃ (Lsg. 100 g/l) Menge: 4 ml </div> </div> | | | | | | | | |
| Probe nach Stufe 3.b | TR g/kg | pH | Ca mg/l | Mg mg/l | Fe²⁺ mg/l | Fe_{ges} mg/l | PO₄-P mg/l | NH₄-N mg/l |
| | 18,51 | 9,2 | 496 | 256 | 1,52 | 1,64 | 5,146 | 504 |

Abb. 5.10: Aufbau, Verbrauchsmengen und Ergebnisse der Versuchsreihe zur labor-technischen Simulation eines Nährstoffrückgewinnungsverfahrens

Für den Versuch wurden 2 Liter Faulschlamm in einem luftdicht verschlossenen Behälter eingangs mittels Schwefelsäure (40 %) auf pH 3,8 angesäuert. Anschließend wurde dem Faulschlamm bis zum Erreichen von pH 5,7 eine 15%ige Natriumsulfidlösung zudosiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass infolge der Ansäuerung und Sulfidzugabe ca. 74 % des im Faulschlamm befindlichen Phosphors in die gelöste Phase übergegangen sind. Eisen wurde dabei vollständig ausgefällt (99,9 %). Nach der chemischen Extraktion und der simultanen Eisenfällung wurden die Feststoffe durch eine Laborzentrifuge vom flüssigen Prozessstrom getrennt. Aufgrund der auffällig hohen Calciumkonzentrationen kam neben Natronlauge auch Soda als alkalisierende Chemikalie zum Einsatz, um zu überprüfen, ob so die gelösten Calciumionen wieder ausgefällt und in das Fällungsprodukt einbezogen werden können. Vermutet wurde, dass durch den Einsatz von Soda neben Calciumphosphat auch Calciumcarbonatverbindungen entstehen und ausfallen würden. Durch Verringerung der Menge Calciumionen, die mit Phosphat reagieren, sollte sich der Anteil Magnesiumammoniumphosphats im Fällungsprodukt erhöhen. Zudem stellte der Einsatz von Soda auch betriebswirtschaftlich eine günstige Alternative zur Natronlauge dar. Der Prozessstrom, der nach der zweiten Stufe bei der Fest/Flüssig-Trennung erhalten wurde, wurde daher auf zwei Parallelansätze verteilt (jeweils 793 ml). Bei beiden Ansätzen wurden, um die für eine MAP-Fällung fehlenden Magnesiumionen zu kompensieren, 765 mg Magnesiumnitrat zudosiert. Im ersten Ansatz (in Abb. 5.10 als Stufe 3.a bezeichnet) wurde mittels Soda (10%ig) der für die Fällung gewählte pH-Wert von pH 9,2 eingestellt. Die nach Abschluss dieser Stufe erreichte $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration von 1,43 mg/l belegt, dass in der Extraktionsstufe remobilisierte Phosphorionen fast vollständig zurückgewonnen werden konnten. Die Verringerung der Calciumkonzentration von 822 mg/l auf 226 mg/l weist darauf hin, dass sich im Fällungsprodukt neben MAP auch signifikante Mengen an Calciumverbindungen befanden. Bei dem Vergleichsansatz (3.b), bei dem der pH-Wert zunächst mittels Natronlauge (20%ig) auf pH 8,8 und anschließend mittels Soda (10%ig) auf pH 9,2 eingestellt wurde, lag die Calciumkonzentration nach Versuchsende bei 496 mg/l. Der hohe Unterschied zwischen den erreichten Calciumkonzentrationen weist darauf hin, dass der erhöhte Sodaeinsatz zur Ausfällung von Calciumcarbonat führte. Doch trotz einer überstöchiometrischen Dosierung von Natriumcarbonat konnten die Calciumionen nicht vollständig gefällt werden. Insgesamt wurden im Ansatz 3.a 11,3 mmol Natriumcarbonat zudosiert und 5,7 mmol Calcium gefällt (zusätzlich zu dem Ansatz ohne Soda). Wie hoch der Anteil von Calciumphosphat bzw. Calciumcarbonat insgesamt im Fällungsprodukt war, konnte nicht identifiziert werden, da keine Analyse der Feststoffproben stattfand. Bei der großtechnischen Umsetzung der hier vorgestellten Verfahrensweise wurden die Inhaltsstoffe der erhaltenen Fällprodukte mittels ICP aufgeschlüsselt und werden in Kapitel 6 ausführlich vorgestellt.

Zusammenfassend für die hier vorgestellten Versuchsreihen wird festgehalten, dass es nach einer chemischen Extraktion durchaus möglich ist, das Eisen weiterhin im Schlamm zu fixieren. Die simultane Fällung der Eisenionen mittels Natriumsulfid konnte unter Laborbedingungen erfolgreich durchgeführt werden. Zudem wurde im Labormaßstab belegt, dass diese Maßnahme problemlos in ein Nährstoffrückgewinnungsverfahren integriert werden kann.

5.3 Phosphorrücklösung aus Überschussschlämmen mittels mikrobieller Eisenreduktion

Unter Nutzung der dreiwertigen Eisenionen als Elektronenakzeptor sind einige Bakterienarten in der Lage, für ihren Stoffwechsel Eisen(III) zu Eisen(II) zu reduzieren [67]. Diese chemoorganotrophen Mikroorganismen benötigen organische Kohlenstoffverbindungen als Energiequelle. Als Substrate kommen dabei unterschiedliche Kohlenstoffquellen in Frage. Untersuchungen ergaben, dass Fermentationsprodukte aus anaeroben Abbauprozessen durch eisenreduzierende Bakterien als Elektronendonatoren eingesetzt werden können [62]. Während der Hydrolyse der organischen Substanzen und der anschließenden Vergärung werden u. a. Acetat, Alkohole, Formiat oder Lactat als Stoffwechselprodukte ausgeschieden, die für eisenreduzierende Bakterien als Kohlenstoffquelle zu Verfügung stehen [31].

Ziel der hier vorgestellten Versuche war es zu überprüfen, welche Phosphorrücklöseraten durch eine gezielte biologische Behandlung des Überschussschlamms unter Zudosierung externer Kohlenstoffquellen erreicht werden können. Untersucht wurde speziell die während der anaeroben Behandlung durch eisenreduzierende Bakterien induzierte biologische Reduktion des Eisens und somit die Freisetzung des Phosphors aus Eisenphosphatverbindungen. In einem Vorversuch wurde die maximal erreichbare, reine Bio-P-Rücklösung des verwendeten Schlamms bestimmt, um diese Rücklösung gezielt von anderen Rücklöseprozessen abgrenzen zu können. Der Einfluss des Substrats, das für die eisenreduzierenden Bakterien zur Verfügung steht, und der Einfluss der Temperatur sowie des pH-Wertes wurden durch weitere Versuche aufgeschlüsselt. Primär sollten folgende Fragestellungen geklärt werden:

- Kann durch eine mikrobielle Reduzierung der Eisenionen Phosphor aus Überschussschlamm rückgelöst werden?
- Wie lang ist die erforderliche Behandlungszeit für eine effektive Phosphorrücklösung?
- Bedarf es einer externen Kohlenstoffquelle für eine optimale Phosphorrücklösung?
- Welche Substratmenge wird für eine optimale Phosphorrücklösung benötigt?

- Welche externe Kohlenstoffquelle eignet sich am besten als Substrat für eisen-reduzierende Bakterien?
- Welchen Einfluss übt die Temperatur auf diesen Prozess aus und bei welcher Temperatur wird eine optimale Phosphorrücklösung erreicht?

5.3.1 Material und Methoden

5.3.1.1 Verwendete Schlämme und eingesetzte Substrate

In den durchgeführten Versuchen wurden Saccharose, Ethanol und Essigsäure als Substrat für eisenreduzierende Bakterien eingesetzt. Daneben wurde Primärschlamm als alternative, externe Kohlenstoffquelle verwendet. Die Ansätze, bei denen keine zusätzliche Substratdosierung vorgenommen wurde, dienten als Referenz für die Ansätze mit externer Substratdosierung. Insgesamt kamen für die Untersuchungen Schlämme zweier Kläranlagentypen zum Einsatz:

1. ÜSS einer Kläranlage mit biologischer Phosphorelimination und Simultanfällung des Phosphors mittels Eisensulfat (Klärwerk Steinhof (KWS), Braunschweig)
2. ÜSS einer Kläranlage mit rein chemischer Phosphorfällung mittels Eisenchloridsulfat (Kläranlage Salzgitter Ringelheim, KA SZ-R)

Die relevanten Inhaltsstoffe der beiden Schlämme sind in Tab. 5.7 zusammengefasst.

Tab. 5.7: Gegenüberstellung der verwendeten Schlämme

| | | KWS | KA SZ-R |
|-------------------------|--------|-------|---------|
| pH | [-] | 7,05 | 6,61 |
| TR | [%] | 6,19 | 3,61 |
| oTR | [%] | 4,86 | 2,65 |
| P_{ges} | [mg/l] | 207,4 | 91,6 |
| Fe_{ges} | [mg/l] | 86,4 | 106,45 |

5.3.1.2 Versuchsaufbau

Bei den nachfolgend erläuterten Versuchen wurden unterschiedliche Überschussschlammproben im Labormaßstab einer anaeroben Behandlung bei konstanter Temperatur unterzogen. Für die anaerobe Inkubation wurden gasdicht verschlossene 1-Liter-Glasflaschen eingesetzt, welche in einem temperierten Wasserbad auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt und inkubiert wurden.

Für jeden Ansatz wurden 800 ml des untersuchten Schlamms mit entsprechender Menge an Substrat vermischt und in einer Glasflasche inkubiert. Die gelösten Phosphat- bzw. Eisenkonzentrationen sowie die Entwicklung des pH-Wertes in den Ansätzen wur-

den über einen Zeitraum von etwa 5 Tagen beobachtet. Als keine weiteren signifikanten Steigerungen der Konzentrationen zu beobachten waren, wurden die Versuchsreihen beendet.

Die verwendeten Schlämme wurden jeweils vor Beginn des Versuchs auf die Eingangsparameter pH-Wert, TR, oTR, P_{ges} , $\text{PO}_4\text{-P}$, Eisen(III) und Eisen(II) analysiert, welche nach entsprechender Inkubationszeit der Ansätze erneut bestimmt wurden. Einmal geöffnete Flaschen wurden nicht weiter inkubiert, daher waren für jede Versuchsreihe (parallel) Mehrfachansätze erforderlich.

5.3.2 Ergebnisse

5.3.2.1 Vorversuch zur Bestimmung der reinen Bio-P-Rücklösung

Um bei der Betrachtung der Gesamtposphorrücklösung den Anteil der mikrobiellen Phosphorrücklösung durch eisenreduzierende Bakterien quantifizieren zu können, wurde in einem Vorversuch zunächst die reine Bio-P-Rücklösung aus dem verwendeten Schlamm (ÜSS Klärwerk Steinhof) bestimmt. Dazu wurden eingangs 8 Liter Überschussschlamm 30 Minuten belüftet, bis eine gelöste $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration von 0,5 mg /l unterschritten war. Somit war sichergestellt, dass sämtliche Phosphationen zu Beginn des Vorversuchs durch die Bakterien aufgenommen wurden. Anschließend wurde der Schlamm anaerob bei ca. 20 – 22 °C inkubiert und chargenweise pro Stunde mit einer Natriumacetat-Lösung (165,8 g Natriumacetat/l) versetzt, welche als Substrat für Bakterien der biologischen Phosphorelimination dienen sollte. Die Dosierung des Natriumacetats (jeweils in 11,16 ml-Schritten) und somit der Versuch wurden nach 5 Stunden beendet, als die letzte Zudosierung und die anschließende Inkubation keine weitere Erhöhung der Phosphorrücklösung bewirkten.

Die Beobachtung der Sauerstoffkonzentration während des Versuchs zeigte, dass der gelöste Sauerstoffanteil innerhalb der ersten 15 Minuten vollständig verbraucht war. Somit hatte der Wechsel vom aeroben zum anaeroben Milieu zügig stattgefunden. Bezogen auf die gesamte Phosphorfracht im ÜSS wurde eine maximale Rücklösung von 36 % erreicht. Im Kontrollansatz (ohne Natriumacetatzugabe) wurde in der gleichen Zeit, unter den selben Bedingungen eine Phosphorrücklösung von 26 % beobachtet. Für nachfolgende Versuche wurde damit die der reinen Bio-P-Rücklösung zuzuschreibende Rücklöserate für den verwendeten Überschussschlamm (KWS) als 36 % identifiziert.

5.3.2.2 Identifizierung geeigneter Substrate für eisenreduzierende Bakterien

5.3.2.2.1 Saccharose als Substrat

In der ersten Versuchsreihe wurde das Disaccharid Saccharose auf seine Eignung als externe Kohlenstoffquelle für die biologische Rückgewinnung des Phosphors aus Überschussschlamm untersucht. Ziel war es, unter anaeroben Bedingungen den Einfluss der Saccharose auf eisenreduzierende Bakterien in einem mesophilen Temperaturbereich zu bestimmen. Die Versuchstemperatur betrug bei allen Ansätzen 38 °C. Insgesamt wurden alle Ansätze 96 Stunden inkubiert und beobachtet. Tab. 5.8 zeigt die Eingangsparameter des verwendeten Überschussschlammes (ÜSS aus KWS) für diese erste Versuchsreihe.

Tab. 5.8: Eingangsparameter des Überschussschlammes für die Untersuchungen mit Saccharose als Substrat für eisenreduzierende Bakterien

| TR | oTR | pH | P _{ges} | PO ₄ -P | Fe _{ges} |
|------|------|------|------------------|--------------------|-------------------|
| [%] | [%] | [-] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] |
| 5,02 | 3,92 | 7,06 | 165,60 | 0,20 | 98,42 |

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abb. 5.11 zusammengefasst. Dargestellt sind der Einfluss der externen Kohlenstoffquelle Saccharose auf die Phosphor- und Eisenrücklösung sowie die fermentativ bedingte Absenkung des pH-Wertes.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass durch die anaerobe Inkubation des Überschussschlammes, im Vergleich zu der Bio-P-Rücklösung, deutlich höhere Phosphorrücklöseraten erreicht wurden. Maximal konnten durch die reine anaerobe Behandlung bei 38 °C Rücklöseraten von bis zu 63,6 % erreicht werden. Die Zugabe der Saccharose führte eindeutig zu einem weiteren Anstieg dieser Rücklöserate. So zeigten die weiteren Ansätze, dass die Phosphorrücklösung in Abhängigkeit der Zudosierung der externen Kohlenstoffquelle Saccharose um bis zu 9 Prozentpunkte gesteigert werden konnte (2,5 g Saccharose/l ÜSS). Die maximalen Rücklöseraten in den Ansätzen wurden nach 96 Stunden erreicht.

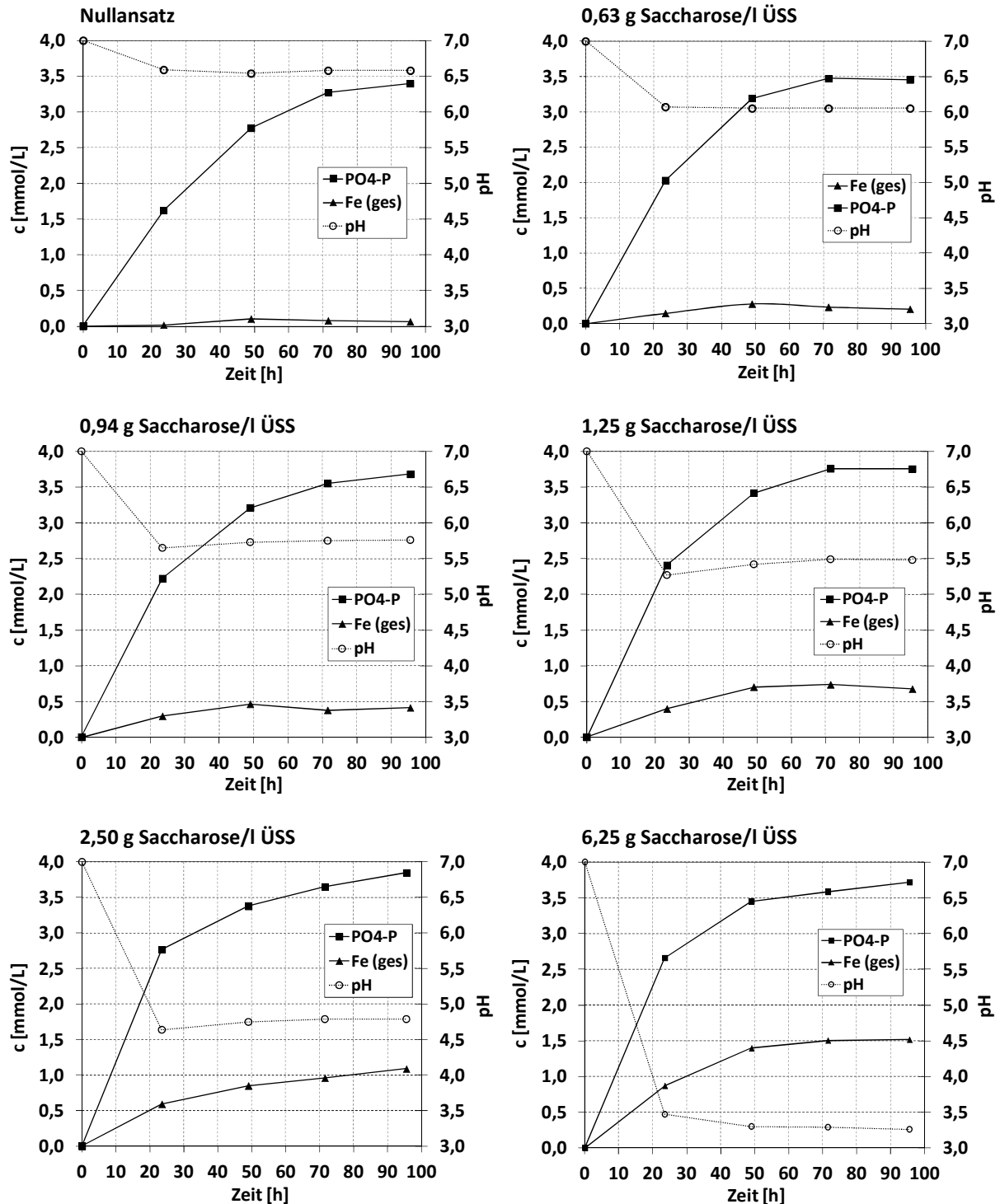


Abb. 5.11: In verschiedenen Ansätzen jeweils mittels Saccharoseeinsatz erreichte Phosphor- und Eisenrücklösungen sowie erzielte pH-Werte in Abhängigkeit der Inkubationszeit

Bei der Betrachtung der Versuchsergebnisse ist die Abhängigkeit des pH-Wertes von der Saccharosezugabe deutlich zu erkennen. Dies ist vermutlich auf die Bildung organischer Säuren durch fermentative Bakterien zurückzuführen, welche die Saccharose als Substrat verwenden. Der minimale pH-Wert von pH 3,25 wurde bei einer Zugabe von 6,25 g Saccharose/l ÜSS erzielt. Während der Versuche wurden bei allen

Ansätzen die minimalen pH-Werte bereits bei der ersten Messung nach 23,5 Stunden erreicht und blieben im weiteren Versuchsverlauf annähernd konstant. Anders als bei der Phosphorrücklösung erhöhte sich dabei die Eisenrücklösung mit sinkendem pH-Wert signifikant. Um den Zusammenhang zwischen Phosphor- und Eisenrücklösung zu verdeutlichen, wurden die Differenzen bezüglich der Rücklösung beider Stoffe zwischen den Ansätzen mit Saccharosedosierung und dem Nullansatz in Abb. 5.12 gegenübergestellt.

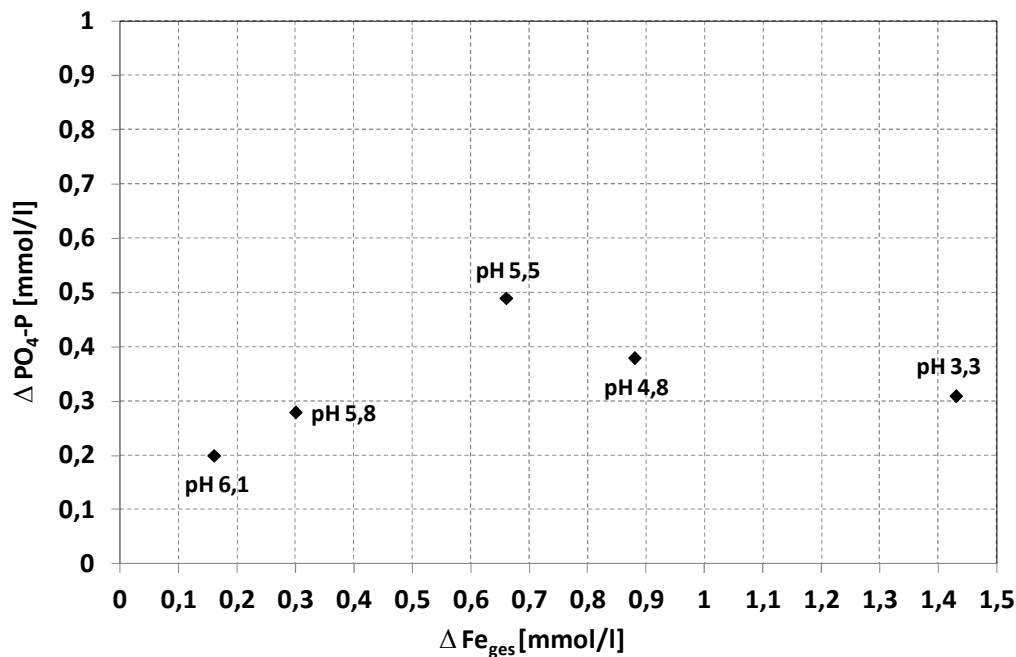


Abb. 5.12: Gegenüberstellung der Differenzen der Phosphat- und Eisenrücklösung im Vergleich zum Nullansatz nach 71,5 Stunden (Kohlenstoffquelle: Saccharose)

In Abb. 5.12 wird ersichtlich, dass die Differenzen der Phosphat- und Eisenrücklösungen gegenüber dem Nullansatz bis pH 5,5 (Zugabemenge von 1,25 g Saccharose/l) in einem linearen Zusammenhang stehen, welcher auf eine Rücklösung aus Eisenphosphat hinweist. Bei Zudosierungen höher als 1,25 g Saccharose/l ÜSS und pH-Werten kleiner pH 4,8 werden im Vergleich zu den anderen Ansätzen deutlich höhere Eisenrücklösungsraten erzielt. Da in diesem pH-Spektrum die Phosphatrücklösung nicht simultan zu der Eisenrücklösung angestiegen ist wird vermutet, dass Eisenionen ebenfalls aus anderen Eisenverbindungen rückgelöst wurden. Für eine genauere Quantifizierung dieser Rücklösung müssten jedoch zunächst alle Bindungsformen des Eisens in den jeweiligen ÜSS-Proben identifiziert werden. Auf dem Klärwerk Steinhof wird Eisen(II)sulfat als Fällmittel verwendet. Da auf der Kläranlage die zweiwertigen Eisenionen durch die Belüftung der Belebungsstufe zu dreiwertigen Eisenionen aufoxidiert werden ist es möglich, dass bei diesem Prozess neben Eisenphosphat gleichzeitig Eisenhydroxide gebildet werden. Diese wiederum könnten ebenfalls eisenreduzierenden

Bakterien als Substrat dienen. Die höhere Eisenrücklösung kann jedoch auch bedingt durch die niedrigen pH-Werte auf eine rein chemische Rücklösung zurückgeführt werden. Eine genauere Unterscheidung ist anhand der zur Verfügung stehenden Versuchsanalytik nicht möglich.

Während der Untersuchungen wurde bei unterschiedlichen Ansätzen nach 49 Stunden der in Abb. 5.13 aufgezeigte Verlauf der Phosphorrücklösung in Abhängigkeit der zudosierten Saccharosemenge beobachtet. Zu erkennen ist, dass durch die Zugabe von 1,25 g Saccharose/l ÜSS annähernd die maximal erreichbare Phosphorrücklösung erzielt wurde. Die weitere Erhöhung der Zugabemenge führte nicht zu signifikant höheren Rücklöseraten.

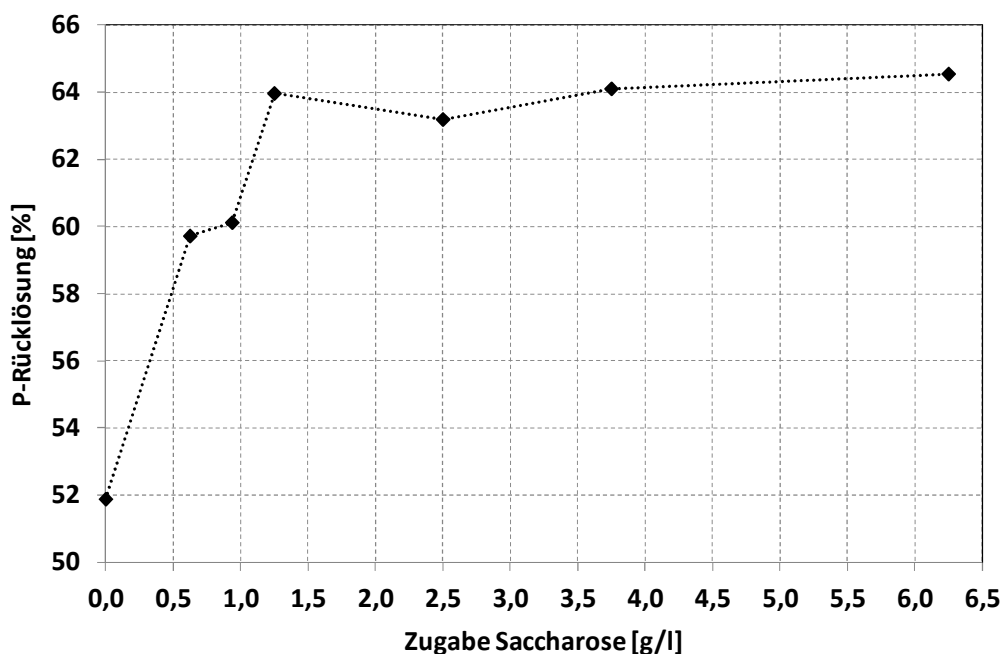


Abb. 5.13: Erreichte Phosphorrücklöseraten in Abhängigkeit der eingesetzten Saccharosemenge nach 49 Stunden Inkubationszeit

Desweiteren belegen die Versuche, dass ca. 80 bis 90 % der insgesamt stattfindenden Phosphorrücklösung bereits nach etwa 49 Stunden abgeschlossen sind. Bei dem Nullansatz ohne Zudosierung einer externen Kohlenstoffquelle wurde nach 49 Stunden eine Rücklösung von 51,9 % gemessen. Damit lag diese Rücklösung etwa 25 Prozentpunkte höher als die Rücklösung der zuvor ermittelten reinen Bio-P-Rücklösung. Bei dem Vergleich der Rücklösung des Nullansatzes und dem Ansatz mit einer Zudosierung von 1,25 g Saccharose/l (Abb. 5.11) wird deutlich, dass nach 49 Stunden eine durch die Zugabe von Saccharose um 12 Prozentpunkte erhöhte Rücklösung erreicht wurde. In Bezug auf eine großtechnische Umsetzung bestimmt bei diesem Prozess die Aufenthaltszeit des Schlammes die Größe der jeweiligen Reaktoren und beeinflusst damit signifikant die Baukosten der gesamten Anlage. Aus Wirtschaftlichkeitsgründen ist es daher sinn-

voll, für Dimensionierungszwecke eine Behandlungszeit von 48 h als Bemessungsgröße vorzusehen.

Insgesamt belegen die Ergebnisse, dass die Zudosierung der externen Kohlenstoffquelle Saccharose die Rücklösung der Phosphor- und Eisenionen deutlich erhöhte. Die maximal erreichte Phosphorrücklösung lag bei 70 %. Vermutet wird, dass die im Vergleich zum Nullansatz erreichten höheren Rücklösungen auf eine mikrobielle Reduktion und Rücklösung der Eisenionen zurückzuführen sind. Darüber hinaus können scheinbar auch ohne die Zudosierung einer externen Kohlenstoffquelle Phosphorrücklöseraten von bis zu 60 % erreicht werden. Offensichtlich werden im mesophilen Temperaturbereich unter anaeroben Bedingungen im Vergleich zu einer Bio-P-Rücklösung deutlich höhere Phosphorrücklöseraten erreicht. Mutmaßlich dient der Überschussschlamm in diesem Fall selbst als Substrat für eisenreduzierende Bakterien und unterstützt somit eine Phosphorrücklösung aus Eisenphosphaten. Die Anteile der einzelnen Prozesse der Phosphorrücklösung, (desintegrative oder chemische Rücklösung) können nicht eindeutig differenziert werden. Die Erhöhung der Phosphorrücklösung durch Zugabe der Saccharose kann jedoch der Remobilisierung des Phosphors aus Eisenphosphat zugeschrieben werden, da während der Versuche ein linearer Bereich zwischen den Rücklöseraten des Phosphors und des Eisens zu erkennen war.

5.3.2.2.2 Ethanol als Substrat

Ethanol ist in der anaeroben Nahrungskette ein Zwischenprodukt der primären Vergärung des Zuckers und wird während dieses Prozesses u. a. in Essigsäure und Wasserstoff umgewandelt. Diese können als Substrate für chemoorganotrophe bzw. chemolithotrophe eisenreduzierende Bakterien dienen [67] [31]. Deshalb wurde in der vorgestellten Versuchsreihe untersucht, welchen Einfluss die Verwendung des Ethanols als externe Kohlenstoffquelle auf die Phosphor- und Eisenrücklösung und die fermentativ bedingte Absenkung des pH-Wertes ausübt. Die Versuchstemperatur betrug dabei in allen Ansätzen, wie bei der Versuchsreihe zuvor, 38 °C. Für die unterschiedlichen Ansätze wurde eine einheitliche Inkubationszeit von 87,5 Stunden gewählt. In Tab. 5.9 werden die Eingangsdaten des verwendeten Schlamms und in Abb. 5.14 die Versuchsergebnisse zusammengefasst.

Tab. 5.9: Eingangsparameter des Überschussschlamm für die Untersuchung des Ethanols als Substrat

| TR | oTR | pH | P _{ges} | PO ₄ -P | Fe _{ges} |
|------|------|------|------------------|--------------------|-------------------|
| [%] | [%] | [-] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] |
| 6,17 | 4,83 | 7,11 | 220 | 2,09 | 88,26 |

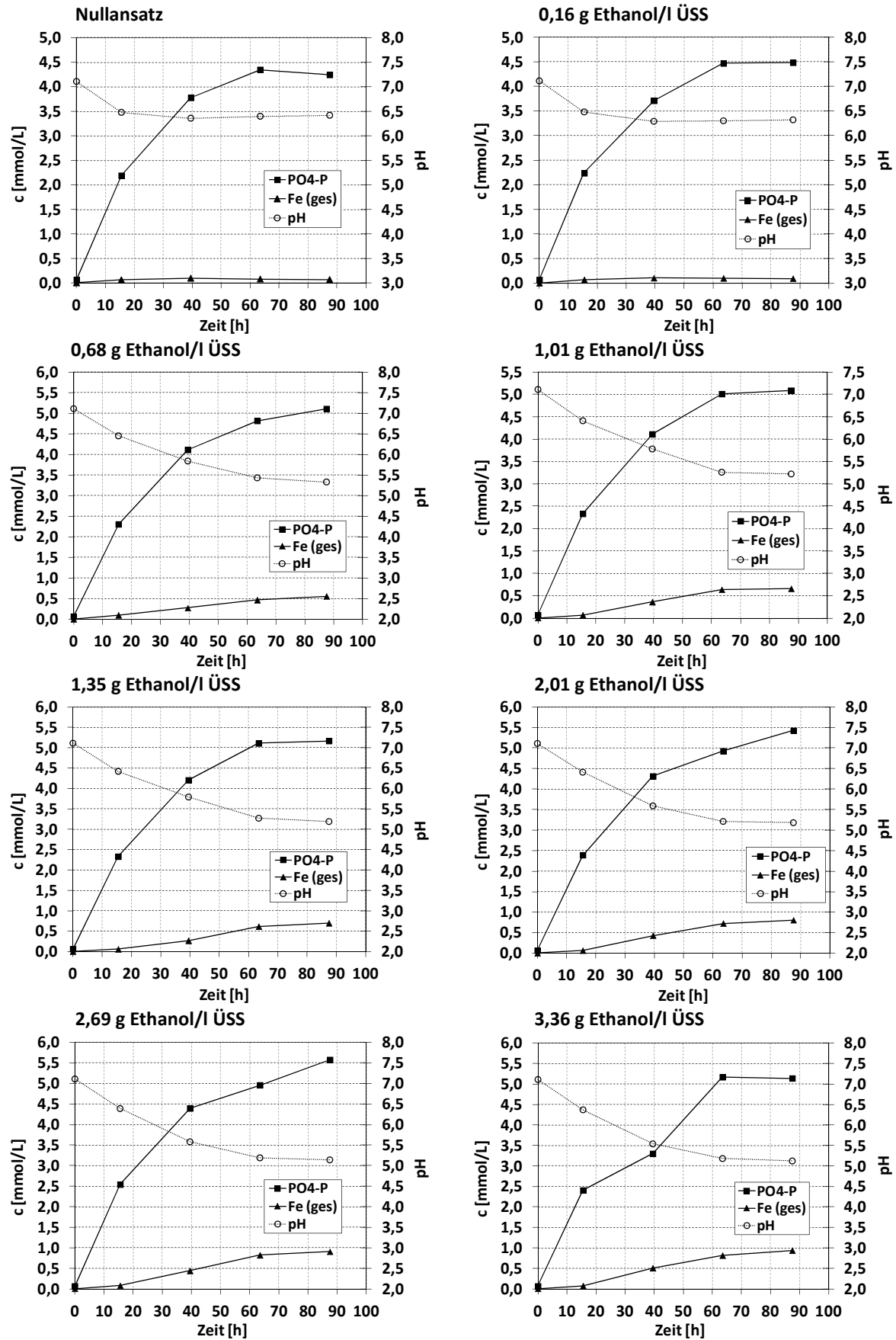


Abb. 5.14: Mittels Ethanoleinsatz erreichte Phosphor- und Eisenrücklösungen sowie erzielte pH-Werte in verschiedenen Ansätzen in Abhängigkeit der Inkubationszeit

Die Ergebnisse zeigen, dass auch in dieser Versuchsreihe die alleinige anaerobe Inkubation des Überschussschlammes im Vergleich zu einer Bio-P-Rücklösung zu deutlich höheren Phosphorrücklöseraten führte. Demnach lag die maximal erreichte Rücklöserate ohne Zugabe einer externen Kohlenstoffquelle bei 61,2 %. Dies entspricht in etwa der Rücklösung des Nullansatzes der Versuchsreihe mit Saccharose (63,6 %). Zudem bewirkte die Ethanolzugabe eine weitere Erhöhung der Phosphorrücklöserate. Die Phosphorrücklösung konnte dabei durch die Zugabe von 3,36 g Ethanol/l ÜSS um maximal weitere 17,4 Prozentpunkte auf 78,6 % gesteigert werden. In den meisten Ansätzen wurden die maximalen Rücklöseraten bereits nach 64 Stunden erreicht. Die weitere Inkubation der Schlämme führte zu keinen signifikant höheren Rücklöseraten.

Analog zu der Verwendung der Saccharose als externe Kohlenstoffquelle konnte in dieser Versuchsreihe beobachtet werden, dass der pH-Wert durch die Ethanoldosierung abnahm. Durch die Verwendung der Saccharose gelang es, den pH-Wert bis auf 3,3 zu senken. Dieser pH-Wert wurde bei der Verwendung des Ethanols nicht erreicht. Der niedrigste, in dieser Versuchsreihe detektierte pH-Wert lag bei pH 5,2. Um diesen zu erreichen, mussten 2,01 g Ethanol/l ÜSS zudosiert werden. Höhere Zugabemengen bewirkten keine weiteren pH-Absenkungen. Außerdem nahm die pH-Wert-Reduzierung unter Verwendung Ethanols deutlich mehr Zeit in Anspruch. Die maximale pH-Absenkung der Ansätze mit Saccharose wurde innerhalb der ersten 24 Stunden bereits erreicht, mit Ethanol erst nach 64 Stunden. Wie eingangs erläutert, handelt es sich bei Ethanol um ein Zwischenprodukt der Fermentation. Daher fiel vermutlich die Menge organischer Säuren, die während der Hydrolyse gebildet wurde und die für die Versäuerung zuständig ist, im Vergleich zu den Ansätzen mit Saccharose geringer aus.

Erst bei einer Zudosierung von 1,01 g Ethanol/l ÜSS wurde eine signifikant höhere Rücklösung im Vergleich zum Nullansatz erzielt (vgl. Abb. 5.14). Diese Dosiermenge bewirkte eine weitere Steigerung der Phosphatrücklösung auf 71,6 % (ebenfalls nach 64 Stunden). Höhere Dosiermengen des Ethanols führten zwar zur Erhöhung der Rücklöserate um einige Prozentpunkte (auf 78,6 % durch 2,69 g Ethanol/l ÜSS), doch aufgrund des deutlich niedrigeren Verbrauchs in Bezug auf die rückgelöste Phosphormenge kann die Zugabe von 1,01 g Ethanol/l ÜSS als optimale Substratmenge für diese Versuchsreihe bestimmt werden. Für eine eventuell großtechnische Umsetzung wären somit 64 Stunden als erforderliche Aufenthaltszeit anzusetzen.

Die Betrachtung der gelösten Eisenkonzentrationen zeigt, dass bei dem Nullansatz keine signifikanten Eisenrücklösungen erzielt wurden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass eisenreduzierende Prozesse ohne die Zugabe Ethanols nicht stattgefunden haben. Bei einer eisenreduktionbedingten Rücklösung müsste die Rücklösung der Phosphat- und Eisenionen theoretisch in gleichen Molaritäten stattfinden. Um diese Theorie für alle Ansätze zu prüfen, sind in Abb. 5.15 die Differenzen der nach 64 Stun-

den gemessenen Phosphor- und Eisenkonzentrationen im Vergleich zu den Konzentrationen des Nullansatzes zum gleichen Zeitpunkt gegenübergestellt.

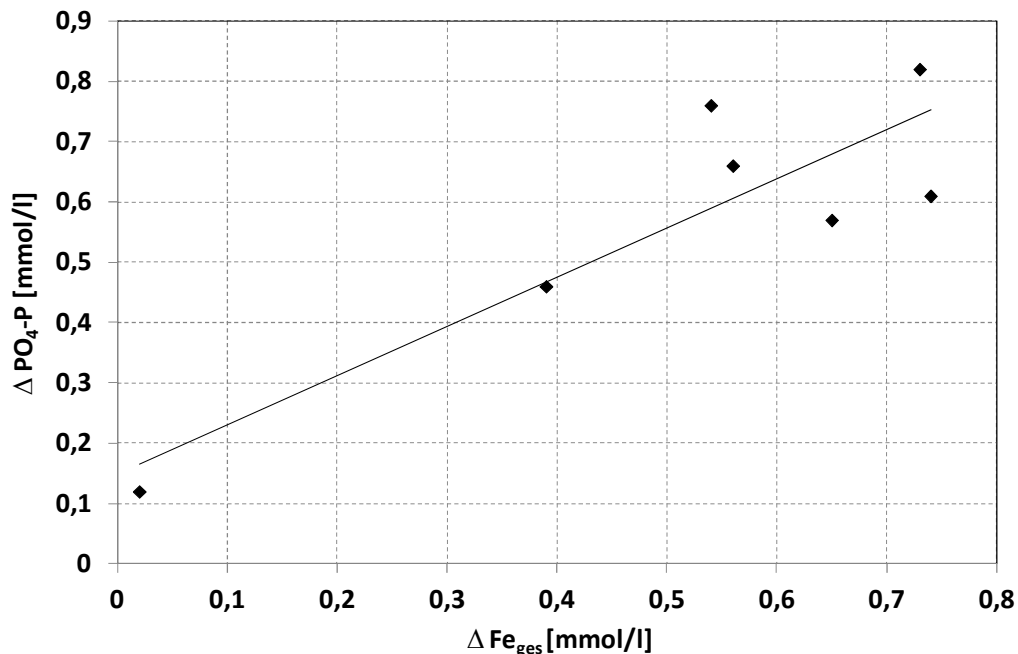


Abb. 5.15: Differenzen der Phosphat- und Eisenrücklösung nach 64 Stunden zu dem Nullansatz (Kohlenstoffquelle: Ethanol)

Die zu dem Nullansatz gebildeten Differenzen zeigen, dass die jeweils rückgelösten Phosphat- und Eisenkonzentrationen in einem annähernd linearen Zusammenhang und in etwa der gleichen Größenordnung lagen. Daher ist zu vermuten, dass eine Remobilisierung des Phosphors aus Eisenphosphatverbindungen stattgefunden hat. Da keine erhöhte pH-Absenkung zu verzeichnen war (pH-Werte zwischen pH 5,2 und 6,2) ist die Remobilisierung mutmaßlich der Aktivität der eisenreduzierenden Bakterien zuzuschreiben. Neben der Rücklösung aus Eisenphosphat kann, analog zu der ersten Versuchsreihe, die gegenüber der reinen Bio-P-Rücklösung deutlich höhere Phosphorrücklösung auch teilweise auf die Schlammhydrolyse zurückgeführt werden.

Insgesamt zeigte diese Versuchsreihe, dass die Verwendung Ethanols im Vergleich zu Saccharose eine geringere Versäuerung herbeiführt. Die erzielte, fermentative Versäuerung ist im Vergleich zwar geringer, scheint aber für desintegrative Prozesse und für die Eisenreduktion auszureichen. Durch die Zudosierung von 1,01 g Ethanol/l ÜSS (entspricht 423 mg Kohlenstoff) konnte die im Nullansatz erreichte Rücklöserate von 62 % um 9 Prozentpunkte erhöht werden. Mit Saccharose war für die gleiche Erhöhung der Rücklöserate 1 g (entspricht 421 mg Kohlenstoff) erforderlich. Demnach konnten mit annähernd identischen Substratmengen gleiche Rücklöseraten erreicht werden. Jedoch wurden die maximalen Rücklöseraten beim Ethanoleinsatz erst nach 64 Stunden erreicht, bei Verwendung der Saccharose bereits nach 49 Stunden.

5.3.2.2.3 Essigsäure als Substrat

Essigsäure stellt eines der Endprodukte des anaeroben Gärungsprozesses dar und stand speziell in dieser Versuchsreihe jeweils in unterschiedlichen Ansätzen bereits zu Beginn des jeweiligen Faulungsprozesses in hohen Konzentrationen für die Bakterien zur Verfügung. Daher wurde vermutet, dass die Zugabe der Essigsäure im Vergleich zu den anderen untersuchten externen Kohlenstoffquellen zu einer geringeren, fermentativ bedingten Desintegration des Schlammes führen würde. Herauszufinden galt, welchen Einfluss dies auf die Eisen- und Phosphorrücklösung und auf die pH-Wert-Entwicklung während der thermisch-anaeroben Behandlung ausüben würde.

Während der Versuche ließ sich feststellen, dass im Vergleich zu den ersten beiden Versuchsreihen eine deutlich längere Versuchsdauer erforderlich war, da die gemessenen Rücklösungen erst nach etwa 160 Stunden stabile Werte erreichten. Die Inkubationstemperatur betrug für alle Ansätze 38 °C. In Tab. 5.10 werden die Eingangsdaten des verwendeten Schlammes wiedergegeben. Die in Abhängigkeit der eingesetzten Essigsäuremenge erzielten Rücklösungen und pH-Werte werden in Abb. 5.16 zusammengefasst.

Tab. 5.10: Eingangsparameter des Überschussschlammes für die Untersuchungen mit Essigsäure als Substrat für eisenreduzierende Bakterien

| TR | oTR | pH | P _{ges} | PO ₄ -P | Fe _{ges} |
|------|------|------|------------------|--------------------|-------------------|
| [%] | [%] | [-] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] |
| 6,17 | 4,83 | 7,11 | 220 | 2,09 | 88,26 |

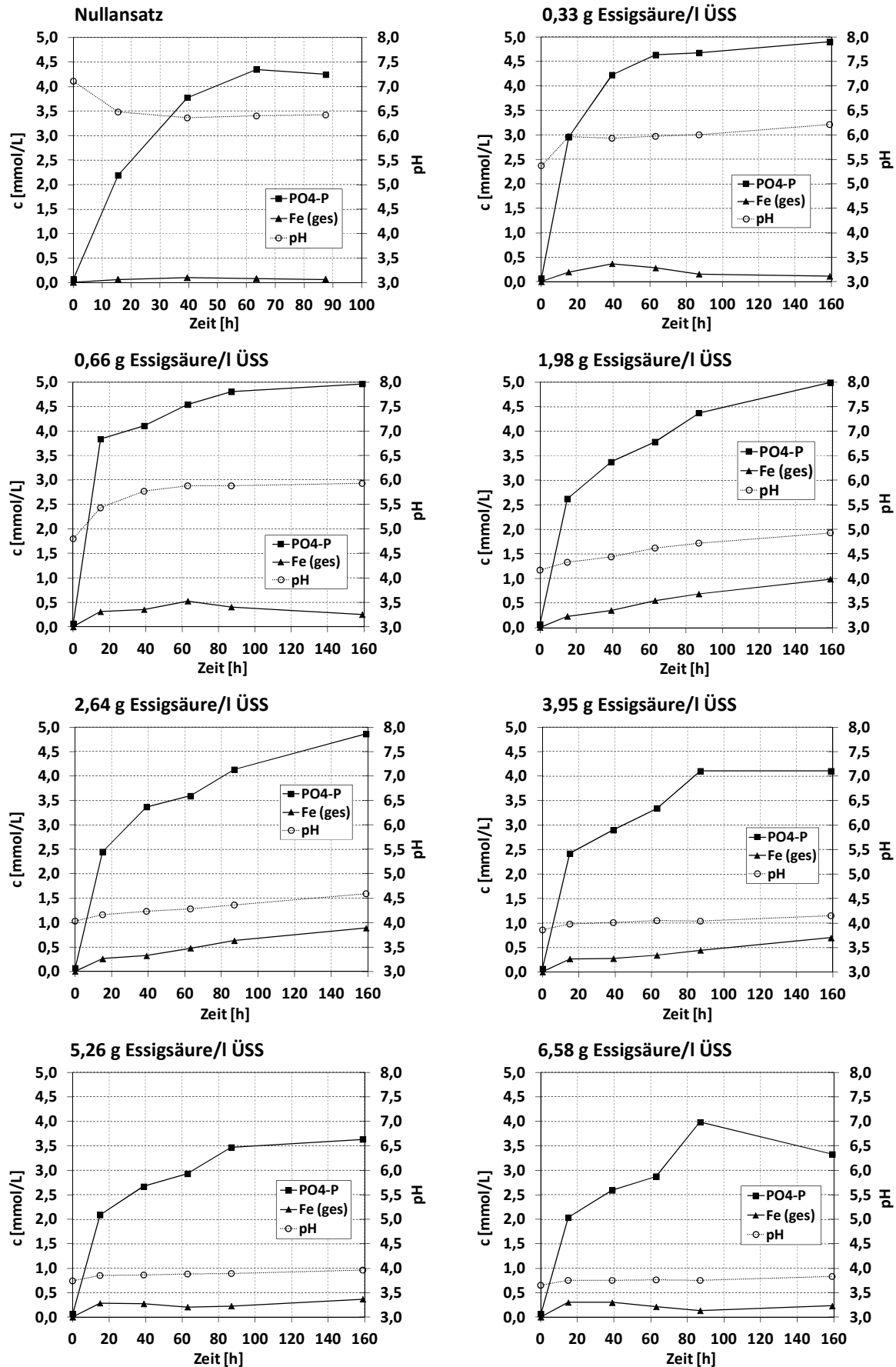


Abb. 5.16: Mittels Essigsäure erreichte Phosphor- und Eisenrücklösungen verschiedener Ansätze sowie erzielte pH-Werte in Abhängigkeit der Inkubationszeit

Wie erwartet, hat die Zudosierung von Essigsäure im Vergleich zu den anderen Kohlenstoffquellen zu entsprechend niedrigeren Anfangs-pH-Werten geführt, die allerdings teilweise im Verlauf der Inkubation wieder anstiegen. Abb. 5.16 lässt zudem erkennen, dass auch in dieser Versuchsreihe die Phosphorrücklösung durch die Zugabe einer externen Kohlenstoffquelle erhöht werden konnte. Durch die maximal erzielte Rücklöserate von 70,3 % wurde eine im Vergleich zum Nullansatz um 9 Prozentpunkte gesteigerte Rücklösung erreicht. Beim Einsatz der Essigsäure konnten dabei zwei wesentliche Unterschiede im Vergleich zu Saccharose und Ethanol festgestellt werden: Die oben genannte maximale Phosphorrücklösung wurde erst nach einer wesentlich längeren Inkubationszeit von 159 Stunden (bei Saccharose 49 Stunden, bei Ethanol 68 Stunden) erreicht. Außerdem fand ab einer bestimmten Dosiermenge (2,64 g Essigsäure/l ÜSS) ein deutlicher Rückgang der Phosphorrücklöserate statt, obwohl bei diesen Ansätzen die pH-Werte im Verlauf des Versuchs deutlich niedriger waren als in anderen Ansätzen. Besonders auffällig war dabei, dass sich höhere Rücklösungen zwischen 65 – 70 % nur zwischen pH 6,2 und pH 4,6 erreichen ließen. Vermutlich haben höhere Mengen Essigsäure (und somit niedrigere Anfangs-pH-Werte) zu spontaner Versäuerung der Ansätze geführt, was wiederum die biologische Aktivität in den Ansätzen erheblich einschränkte. In Bezug auf die Eisenrücklösung ließ sich erkennen, dass eine Unterschreitung des pH-Wertes von 5,5 für eine gegenüber dem Nullansatz deutlich erhöhte Rücklösung erforderlich war.

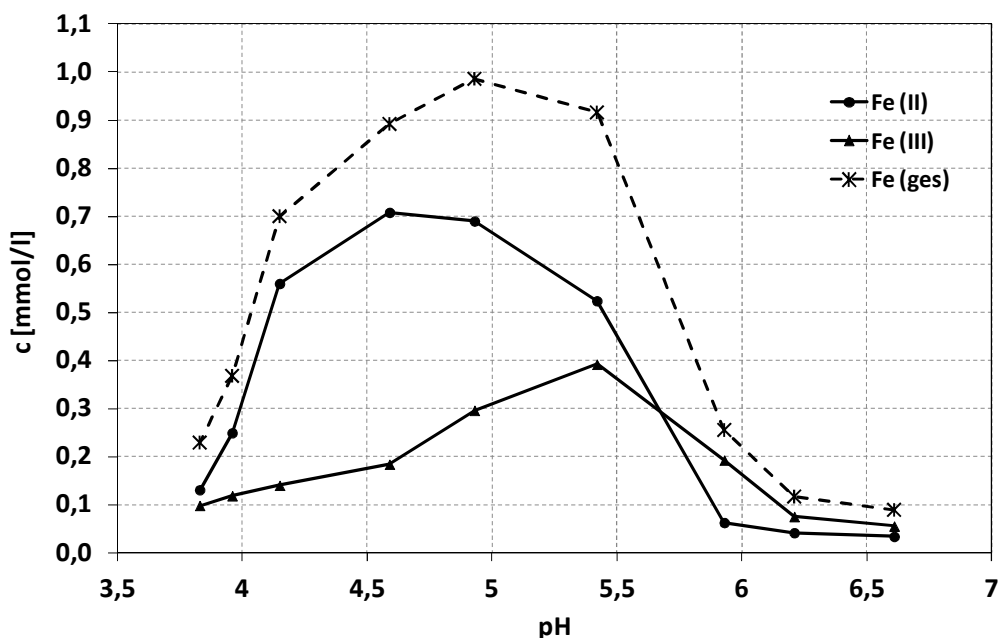


Abb. 5.17: Einfluss des pH-Wertes auf die Rücklösung von Fe(II), Fe(III) und Fe(ges) bei der Verwendung von Essigsäure als externer Kohlenstoffquelle

Wie in Abb. 5.17 zu erkennen, wurden die maximalen Werte für die Eisenrücklösung zwischen pH 4,5 und 5,5 erzielt. Zudem liegt Eisen unterhalb pH 5,5 hauptsächlich in

reduzierter Form als Eisen(II) vor. Würde die Eisenrücklösung auf rein chemischen Vorgängen beruhen, müsste die Rücklöserate mit sinkendem pH-Wert theoretisch ansteigen. Die Abnahme der Rücklöserate trotz sinkenden pH-Wertes könnte ein Beleg dafür sein, dass die hauptsächliche Rücklösung durch mikrobielle Aktivitäten hervorgerufen wird. Vermutlich wird das für eisenreduzierende Bakterien erforderliche pH-Wert-Milieu bei niedrigeren pH-Werten gestört. Mutmaßlich kann die Biozönose nur im oben genannten pH-Wert-Bereich effektiv funktionieren. Demensprechend wird auch die Phosphorrücklösung negativ beeinflusst und nimmt ab einer Dosiermenge von 2,64 g Essigsäure/l ÜSS deutlich ab.

Nicht nur der am Ende erreichte, niedrige pH-Wert, sondern auch die hohe und plötzliche Veränderung des pH-Wertes durch die Zugabe der Essigsäure könnte für die negative Beeinträchtigung der Biozönose verantwortlich sein. Der rasche Milieuwechsel führt vermutlich zu einer verminderten mikrobiellen Aktivität oder verhindert diese gar vollständig. Im Verlauf der Versuche wurde zwar beobachtet, dass durch die Umsetzung der zudosierten Essigsäure teilweise ein nachträglicher Anstieg des pH-Wertes stattfindet und somit eine gewisse biologische Pufferleistung dem System zugeschrieben werden kann, doch wird die insgesamt hervorgerufene Minderung der biologischen Aktivität dadurch nicht ausgeglichen. Speziell bei Verwendung der Essigsäure könnten eventuell Beeinträchtigungen der Biozönose oder Substratinhibierungen durch eine langsamere Zudosierung vermieden werden. Abschließend muss dennoch festgehalten werden, dass die Verwendung der Essigsäure als externe Kohlenstoffquelle im Vergleich zu Saccharose und Ethanol aufgrund der genannten Nachteile und der erforderlichen, deutlich längeren Inkubationszeiten keine Vorteile aufweist.

5.3.2.2.4 Primärschlamm als Substrat

Kohlenstoffquellen, die während des Betriebs einer konventionellen Kläranlage ohnehin anfallen, sind für die mikrobielle Phosphorrücklösung von besonderer Bedeutung, da diese im Falle ihrer Eignung kostenneutral als Substrat eingesetzt werden könnten. Daher wurde untersucht, ob die Primärschlammzugabe während der anaeroben Inkubation ebenfalls zur Erhöhung der Phosphor- bzw. Eisenrücklösung aus Überschussschlämmen führt. Erneut wurde eine Versuchstemperatur von 38 °C eingestellt, wobei für die vier Ansätze jeweils eine Inkubationszeit von 89,5 Stunden gewählt wurde. Der verwendete Primärschlamm wies einen Trockensubstanzgehalt von 4,5 % und einen pH-Wert von 5,7 auf. Da vor der Versuchsdurchführung der Phosphatgehalt des Primärschlammes nicht bestimmt wurde, wurden nach der Versuchsdurchführung sechs Primärschlammproben aus der entsprechenden Kläranlage auf $\text{PO}_4\text{-P}$ und P_{ges} untersucht. Die Analyseergebnisse ergaben, dass der Primärschlamm einen mittleren Gesamtphosphorgehalt von 680 mg/l aufwies (max: 718,8; min: 665,2 mg/l). Davon befanden sich im Mittel 126 mg/l bereits in Lösung. Die relevanten Inhaltsstoffe des verwen-

deten Überschussschlamms und des Primärschlamms sind in Tab. 5.11 angegeben. Abb. 5.18 fasst die in Abhängigkeit der zudosierten Primärschlammmengen erzielten Rücklösungen zusammen.

Tab. 5.11: Eingangsparameter des Überschuss- bzw. Primärschlamms für die Untersuchungen mit Primärschlamm als Substrat für eisenreduzierende Bakterien

| TR | oTR | pH | P _{ges} | PO ₄ -P | Fe _{ges} |
|-----|-----|-----|------------------|--------------------|-------------------|
| [%] | [%] | [-] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] |
| 6,8 | 5,4 | 7,0 | 222,0 | 0,7 | 111,2 |
| 4,5 | - | 5,7 | 680,0* | 126,0* | 318,0* |

*Mittelwerte aus sechs Proben zur Charakterisierung des Primärschlamms

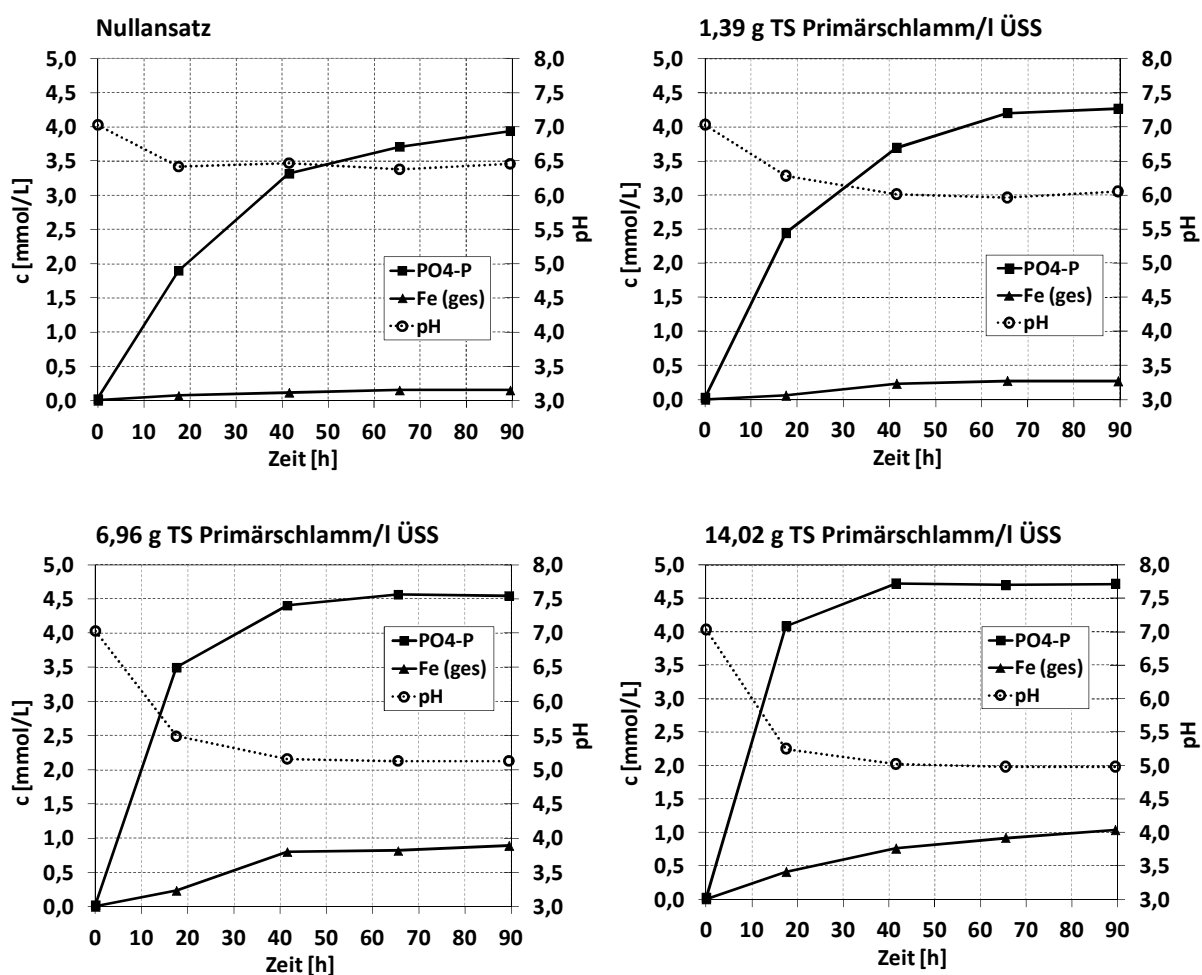


Abb. 5.18: Mittels Primärschlamm erreichte Phosphor- und Eisenrücklösungen in verschiedenen Ansätzen sowie erzielte pH-Werte in Abhängigkeit der Inkubationszeit

Zunächst deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Phosphorrücklösung aus dem verwendeten Überschussschlamm auch mit Primärschlamm als externer Kohlenstoff-

quelle erhöht werden konnte. Die im Nullansatz erreichte Rücklöserate wurde durch eine Dosierung von 14,02 g Primärschlamm (auf TS bezogen) pro Liter Überschussschlamm von 55 % auf 65,8 % erhöht. Auch in den Ansätzen mit geringerer Zudosierung waren erhöhte Rücklösungen zu beobachten.

In dieser Versuchsreihe war jedoch zwingend zu berücksichtigen, dass der Primärschlamm selbst eine Phosphorquelle darstellt. Daher wurde vermutet, dass die im Vergleich zum Nullansatz erhöhte Rücklösung nicht zwingend auf eine Remobilisierung des Eisenphosphats aus dem Überschussschlamm zurückzuführen war. Letztlich könnte die Erhöhung der gelösten Phosphorkonzentration auch durch die bereits gelöste Phosphorkonzentration im Primärschlamm oder die desintegrative Zersetzung der im Primärschlamm enthaltenen Phosphorverbindungen hervorgerufen worden sein. Die Phosphormengen, die zusätzlich durch die Primärschlammzugabe jeweils in die Ansätze eingetragen wurden, wurden kalkulatorisch bestimmt und die ermittelten Phosphorrücklösungen dementsprechend korrigiert, welche in Abb. 5.19 vergleichend dargestellt sind. Die Phosphorrücklösung aus dem Primärschlamm, die durch desintegrative Prozesse stattfand, wurde nicht gesondert bestimmt. Daher wurden lediglich die bereits gelösten Phosphorfrachten, die zusätzlich durch die Zugabe des Primärschlamms eingetragen wurden, bei den einzelnen Ansätzen abgezogen.

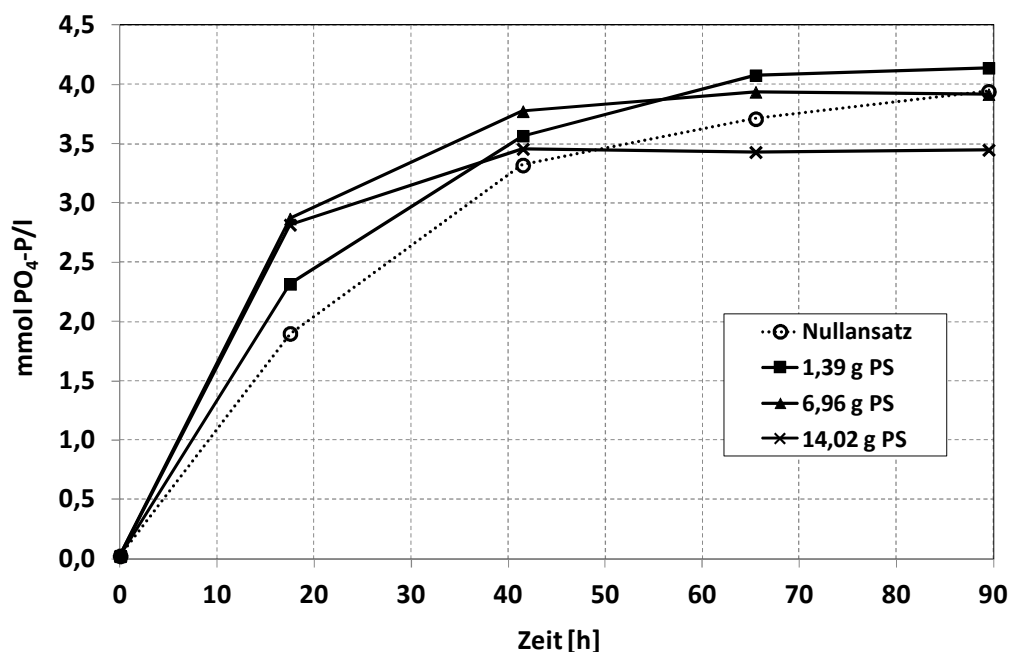


Abb. 5.19: Mittels Primärschlammzugabe erreichte Phosphorrücklösung in den Ansätzen jeweils nach Abzug der durch Primärschlamm eingetragenen Phosphorfrachten

In Bezug auf die Phosphorrücklösung ist nun bei dem Vergleich der einzelnen Ansätze zu erkennen, dass die Unterschiede deutlich geringer ausfallen, so dass keine signifi-

kante Erhöhung durch die Primärschlammzugabe festzustellen ist. Obwohl hier nicht berücksichtigt, wurde während der anaeroben Behandlung sicherlich auch eine gewisse Phosphormenge aus dem Primärschlamm remobilisiert und in die gelöste Phase überführt, so dass vermutlich die tatsächlichen Rücklöseraten sogar noch geringer ausgefallen sind. Daher ist davon auszugehen, dass die Zugabe Primärschlammes zu keiner signifikanten Erhöhung der Rücklösung beigetragen hat. Durch die Dosierung von 14,02 g PS/I ÜSS scheint sogar eine Hemmung der biologischen Phosphorrücklösung hervorgerufen, da dadurch im Vergleich zum Nullansatz insgesamt weniger Phosphor zurückgelöst wurde. Vermutet wird, dass der Primärschlamm als Substrat für eisenreduzierende Bakterien nicht geeignet ist. Allerdings führte dessen Zugabe aufgrund des Phosphoranteils im Schlamm selbst zur Erhöhung der gesamten Phosphorausbeute.

5.3.2.3 Untersuchung der Rücklösung aus Überschussschlämmen ohne Bio-P-Anteil

Die bisher vorgestellten Versuche wurden mit ÜSS-Proben aus dem Klärwerk Steinhof durchgeführt, welches mit einer gezielten biologischen Phosphoreliminationsstufe ausgestattet ist. Neben der biologischen Entfernung, wird der Phosphor hier simultan mittels Eisen(II)chloridsulfat gefällt. Durch diese Versuchsreihen konnte eindeutig belegt werden, dass eine anaerob mesophile Behandlung des ÜSS im Vergleich zu einer gewöhnlichen Bio-P-Rücklösung zu deutlich höheren Phosphorrücklöseraten führt. Durch die zusätzliche Dosierung verschiedener, externer Kohlenstoffquellen als Substrat für eisenreduzierende Bakterien konnte die Rücklöserate weiter erhöht werden. Bei der nun vorgestellten Versuchsreihe sollte der Effekt der mikrobiellen Phosphorremobilisierung speziell bei Schlämmen, die höhere Mengen chemisch gebundenen Phosphors enthalten, untersucht werden. Dazu wurde ein Überschussschlamm gewählt, der aus einer Anlage (SZ Ringelheim) stammte, auf welcher der Phosphor hauptsächlich als Eisenphosphat ausgefällt wird (Fällmittel Eisen(III)sulfat). Da bei diesem Schlamm der Anteil chemisch gebundenen Phosphors deutlich höher als in den Schlämmen zuvor war, wurde vermutet, dass eine erfolgreiche Remobilisierung des Phosphors während der anaeroben Inkubation auf überwiegend mikrobielle, eisenreduzierende Vorgänge zurückzuführen sei. Tab. 5.12 zeigt zusammenfassend die relevanten Eingangsdaten des verwendeten Schlammes.

Tab. 5.12: Eingangsparameter des Überschussschlammes für die Untersuchungen der Phosphor- bzw. Eisenrücklösung aus Schlämmen ohne Bio-P-Anteil

| TR | oTR | pH | P _{ges} | PO ₄ -P | Fe _{ges} |
|------|------|------|------------------|--------------------|-------------------|
| [%] | [%] | [-] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] |
| 3,61 | 2,65 | 6,61 | 91,6 | 4,16 | 106,45 |

Da in den Vorversuchen Saccharose als geeignetes Substrat identifiziert werden konnte, diente diese erneut als externe Kohlenstoffquelle. 97 Stunden Versuchsdauer sollten die maximal mögliche Phosphorrücklösung gewährleisten. Als Referenz für die mikrobielle Remobilisierung diente neben dem Nullansatz (keine Saccharosezugabe) ein weiterer Ansatz, bei dem der pH-Wert mittels anorganischer Säure (Salzsäure) abgesenkt wurde. Dabei wurde der gleiche pH-Wert eingestellt, der bei den Saccharoseansätzen dieser Versuchsreihe durch die fermentative Versäuerung erzielt wurde. So war es möglich, die rein chemische Rücklösung zu bestimmen und damit die biologische zu quantifizieren. Abb. 5.20 stellt die erreichten Rücklöseraten für Phosphor und Eisen in den beschriebenen Ansätzen vergleichend dar.

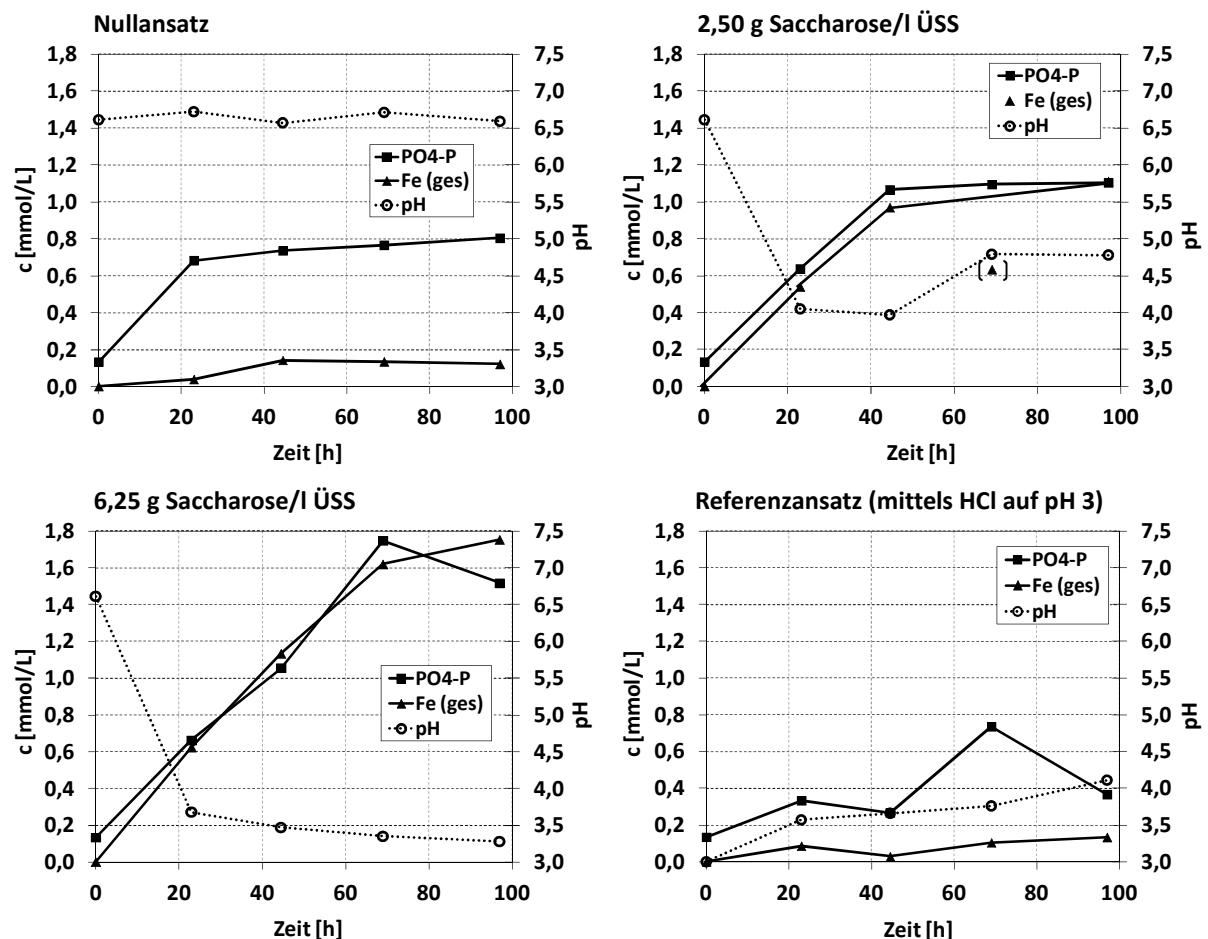


Abb. 5.20: Mittels Saccharose bzw. Salzsäure erreichte Phosphor- und Eisentrücklösungen aus einem ÜSS ohne Bio-P-Anteil

Wie erwartet, wurde durch die Zudosierung der Saccharose auch in dieser Versuchsreihe eine fermentativ bedingte Versäuerung der Ansätze beobachtet. Die pH-Werte der beiden Ansätze sanken bereits nach 20 Stunden deutlich auf Werte unterhalb pH 5 und bewegten sich im Verlauf des Versuchs zwischen pH 3,3 und 4,7. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die erreichten Rücklösungen hauptsächlich aus Eisenphosphat

stammen, da Phosphor und Eisen in etwa gleichen Molaritäten zurückgelöst wurden. Zudem sind die erzielten Rücklösungen auf eine biologische Remobilisierung zurückzuführen, da der anorganische Säureeinsatz keine signifikanten Rücklösungen erzielte. Obwohl der pH-Wert bei dem Ansatz, in dem die anfängliche Ansäuerung mittels Salzsäure reguliert wurde, im Vergleich zu den anderen Ansätzen sogar tiefer lag (pH 3,0 bis 3,3), zeigt Abb. 5.20, dass bei den Saccharoseansätzen deutlich höhere Rücklösungen sowohl für Eisen als auch für Phosphor erreicht wurden. Festgehalten werden kann, dass, wie in den Versuchen zuvor, die Zugabe der externen Kohlenstoffquelle zur Erhöhung der Phosphorrücklösung führte. Da der Phosphor im verwendeten Schlamm vermutlich überwiegend in Form von Eisenphosphat enthalten war und die künstliche Ansäuerung des Schlammes die Rücklösung nicht erhöhte, kann davon ausgegangen werden, dass der Phosphor hauptsächlich durch eine mikrobielle Eisenreduktion remobilisiert wurde.

Im Vergleich zu den Versuchen mit Überschussschlammproben aus dem KWS (Anlage mit Bio-P) fiel bei dieser Versuchsreihe die Steigerung der auf den Nullansatz bezogenen Rücklöseraten deutlich höher aus. In den Versuchen zuvor gelang es, die Phosphorrücklöserate durch die Zugabe einer externen Kohlenstoffquelle im Mittel um etwa 9 Prozentpunkte zu erhöhen. In dieser Versuchsreihe fand durch die Zugabe von 6,25 g Saccharose/l ÜSS eine Erhöhung von 27,5 % auf 52 % statt.

Da der ÜSS der KA Ringelheim keinen Bio-P-Schlamm enthält, wurden beim Nullansatz, vermutlich durch desintegrative Prozesse während der anaerob-thermischen Behandlung, nur Phosphoranteile zurückgelöst, die zuvor zum Zellaufbau in die Biomasse eingelagert wurden. Dabei war keine nennenswerte Eisenrücklösung festzustellen. Daher kann die Phosphorrücklösung nicht aus Eisenphosphatverbindungen stammen.

Bei Anlagen mit gezielter, biologischer Phosphorelimination reichern sich im Schlamm Bakterien an, die u. a. in der Lage sind, im Rahmen ihres Stoff- und Energiwechsels Polyphosphate aufzunehmen und wieder freizugeben. So werden bei diesen Schlämmen unter anaeroben Bedingungen, im Vergleich zu Schlämmen anderer Kläranlagentypen, höhere Phosphorrücklösungen beobachtet. In dieser Versuchsreihe wurde deutlich, dass es möglich ist, auch anorganisch gebundenen Phosphor biologisch rückzulösen. Dabei fällt allerdings die Rücklösung des organisch gebundenen Phosphors, der im Rahmen des Biomassenwachstums in Zellen eingelagert wird, im Vergleich zu Bio-P-Schlämmen geringer aus. In diesem Fall erreichte die Phosphorremobilisierung bei dem Schlamm, in dem Phosphor überwiegend als Eisenphosphat gebunden vorlag, nicht die Rücklöseraten, die bei Bio-P-Schlämmen mit Simultanfällung (als Eisenphosphat) erreicht werden. Wie bereits in Kapitel 6.1.2.1 gezeigt, lag die auf eine reine Bio-P-Rücklösung zuzuschreibende Remobilisierung des Phosphors bei 36 %. Bei diesen Schlämmen konnte ohne Zudosierung einer externen Kohlenstoffquelle durch die anaerobe Inkubation bei

38 °C eine weitere Erhöhung der Rücklösung um etwa 25 % erreicht werden. Die in dieser Versuchsreihe bei dem Nullansatz erreichte Rücklösung (27,5 %) deckt sich mit diesen zuvor ermittelten Ergebnissen.

5.3.2.4 Untersuchung des Temperatureinflusses

Um den Temperatureinfluss auf die mikrobielle Phosphorremobilisierung während der anaeroben Behandlung des ÜSS zu bestimmen, wurden mehrere Ansätze unterschiedlich temperiert und für 87,5 Stunden inkubiert. Bei den Rücklöseversuchen in einem Temperaturspektrum von 4 °C bis 52 °C wurden jeweils 2,5 g Saccharose/l ÜSS als Substrat für eisenreduzierende Bakterien eingesetzt. Als Kontrollansätze dienten Ansätze ohne Dosierung einer externen Kohlenstoffquelle, die bei gleichen Temperaturen inkubiert wurden. Die während dieser Versuchsreihe erzielten Phosphorrücklöseraten sind in Abb. 5.21 in Abhängigkeit der jeweils eingestellten Temperatur dargestellt.

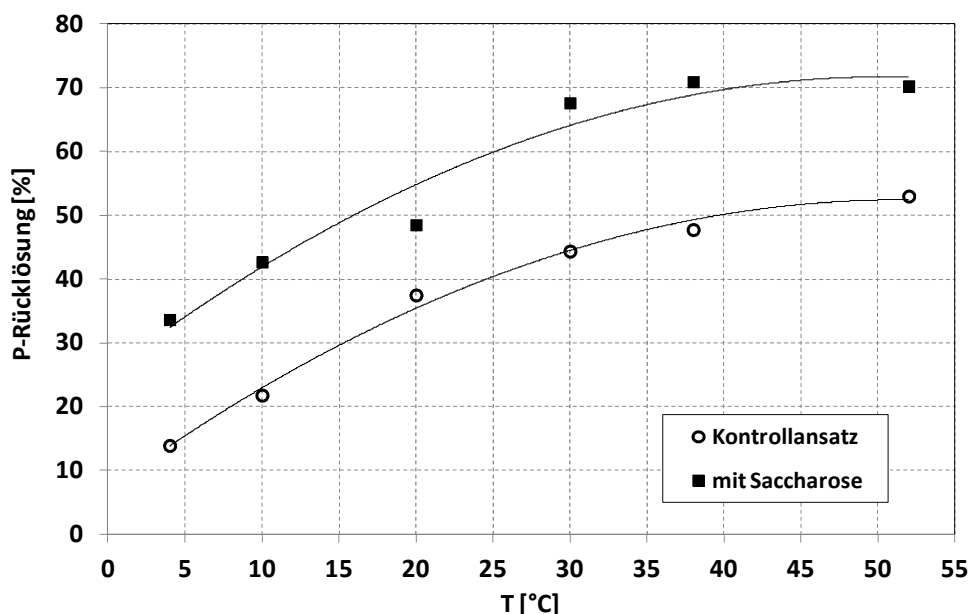


Abb. 5.21: Erzielte Phosphorrücklösungen aus Überschussschlamm in Abhängigkeit der Temperatur bei Ansätzen mit und ohne Zudosierung von Saccharose [27]

Die Betrachtung der Ergebnisse macht deutlich, dass für die Ansätze mit Saccharosezugabe die maximale Phosphorrücklösung von 71 % bereits bei einer Temperatur von 38 °C erreicht wurde. Die weitere Temperaturerhöhung auf 52 °C führte zu keiner weiteren Erhöhung der Rücklösung. Insgesamt wird festgehalten, dass die Temperatur einen starken Einfluss auf die Rücklösung ausübt. Beispielsweise konnten bei 4 °C lediglich 33 % des Gesamtphosphors zurückgelöst werden. Desweiteren konnten bei den Ansätzen ohne Zudosierung einer externen Kohlenstoffquelle ebenfalls hohe Phosphorrücklöseraten beobachtet werden. Zwar lagen die erzielten Rücklösungen mit maximal 53 % deutlich unter den mittels Saccharoseinsatz erzielten Werten, doch im Hinblick auf die

Wirtschaftlichkeit des untersuchten Verfahrens sind diese Rücklösungen ebenfalls von großer Bedeutung. Zu erkennen ist allerdings auch, dass die Temperaturabhängigkeit der Rücklösung bei den Ansätzen ohne Saccharosezugabe deutlich höher ist. Durch Zugabe von Saccharose gelang es bereits bei Temperaturen um 30 °C Rücklöseraten von bis zu 67 % zu erreichen. Bei fehlender externer Kohlenstoffquelle hingegen ist mindestens ein mesophiler Temperaturbereich erforderlich, um die Rücklösung signifikant zu erhöhen. Um die maximale Rücklösung (53 %) zu erreichen, sind thermophile Temperaturen unumgänglich.

So zeigt die Auswertung dieser Versuchsreihe insgesamt deutlich, dass die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf die Rücklösung des Phosphors hat und höhere Temperaturen die Phosphorrücklösung signifikant begünstigen. Bekanntlich übt die Temperatur einen direkten Einfluss auf die Reaktionskinetik enzymatischer Reaktionen aus. In diesem Fall führt die Temperaturerhöhung offensichtlich zu einer höheren Aktivität und beeinflusst die desintegrativen Prozesse und somit die chemisch-thermische Hydrolyse des Schlammes positiv. Dadurch werden insgesamt höhere Rücklöseraten erreicht. Bezüglich der Phosphorrücklösung scheint der Temperaturbereich von 30 °C bis 38 °C für eine effiziente Remobilisierung mittels Saccharose völlig ausreichend zu sein. Für die Remobilisierung ohne Zugabe einer externen Kohlenstoffquelle ist der Temperaturbereich 38 °C bis 52 °C zu bevorzugen.

5.3.3 Zusammenfassung der Untersuchungen

Die hier durchgeführten Versuche belegen eindeutig, dass durch die anaerobe Inkubation des Überschussschlammes in einem mesophilen Temperaturbereich, im Vergleich zu einer reinen Bio-P-Rücklösung, deutlich höhere Phosphorrücklösungen erreicht werden, wobei im Idealfall eine Steigerung um bis zu 25 Prozentpunkte möglich ist. Diese Rücklöserate kann durch den Einsatz externer Kohlenstoffquellen weiter erhöht werden. Die erreichbare, maximale Rücklösung liegt dann bei 70 %. Sowohl die erreichbare Rücklöserate als auch die erforderliche Behandlungszeit sind dabei von der eingesetzten, externen Kohlenstoffquelle abhängig. Drei der untersuchten Quellen, Saccharose, Ethanol und Essigsäure, konnten als geeignete Substrate eingestuft werden, wobei Saccharose bezüglich der erforderlichen Einsatzmenge und Behandlungszeit als die effizienteste Variante identifiziert wurde. Durch den Einsatz von 1,25 g Saccharose/l ÜSS ist nach 49 Stunden eine Phosphorrücklösung von 64 % möglich. Nach 72 Stunden wird sogar eine Rücklösung von 70 % erreicht. Die untersuchte Kohlenstoffquelle Primärschlamm ist als Substrat für eisenreduzierende Bakterien nicht geeignet. Dessen Einsatz führte nicht zur Erhöhung der Phosphorrücklösung aus Überschussschlämmen.

Die Temperatur nimmt signifikanten Einfluss auf die Phosphorrücklösung. Werden maximale Phosphorrücklösungen angestrebt und folglich auch externe Kohlenstoffquellen

eingesetzt, liegt der optimale Temperaturbereich zwischen 30 °C und 38 °C. Für die Rücklösung ohne externe Substrate sollten höhere Temperaturen bis möglichst 52 °C gewählt werden.

Die Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) findet erst statt, wenn ein pH-Wert von pH 5,5 unterschritten wird. Spielen eisenreduzierende Bakterien bei der Rücklösung eine Rolle, können sie offensichtlich erst unter diesen Milieubedingungen Eisen als Substrat verwenden und effektiv verarbeiten. Bei höheren pH-Werten ($> \text{pH } 5,5$) konnte in allen Versuchsreihen hauptsächlich Eisen(III) in Lösung nachgewiesen werden. Die insgesamt ermittelten Rücklösungen sind sicherlich auch teilweise durch organische Säuren hervorgerufen worden und es ist nicht auszuschließen, dass diese rein chemische Rücklösung neben der biologischen Rücklösung gleichzeitig eingetreten ist. Daher können die gegenüber den Nullansätzen erhöhten Phosphorrücklösungen nicht eindeutig auf die Aktivität eisenreduzierender Bakterien zurückgeführt werden. Die Versuchsreihe mit Schlamm ohne Bio-P-Anteil zeigte jedoch, dass infolge der untersuchten Maßnahmen eindeutig biologische eisenreduzierende Aktivitäten stattfanden. Es bleibt daher festzuhalten, dass unter anaeroben Bedingungen mittels externer Kohlenstoffquellen und entsprechender thermischer Behandlung Phosphorrücklöseraten von bis zu 70 % ermöglicht werden.

5.4 Phosphorrücklösung infolge einer Thermodruckhydrolyse (TDH)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche und Analysen wurden durchgeführt, um der Frage nachzugehen, wie viel Phosphor durch eine Thermodruckhydrolyse aus unbehandelten Rohschlammern rückgelöst werden kann und ob dieser auch nach einer anschließenden Faulung zu gleichen Anteilen noch in der flüssigen Phase zu finden ist. Während der Klärschlammintegration werden bei einem signifikanten Anteil der Bakterien die Zellwände zerstört und folglich die eingelagerten Zellinhaltsstoffe zusammen mit Zellinnenwasser freigegeben. Dadurch wird der abbaubare organische Anteil des Schlamms erhöht. Dies führt wiederum zu einer Erhöhung der Biogasproduktion während der anschließenden Faulungsstufe. Bislang konzentrierte sich die Forschung und Anwendung der Thermodruckhydrolyse hauptsächlich auf die Steigerung der Biogasproduktion und die Verbesserung der Entwässerbarkeit des Schlamms. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll hingegen speziell die Phosphorrücklösung und -verfügbarkeit infolge der Thermodruckhydrolyse näher untersucht werden. Bei den durchgeführten Versuchen wurden die verwendeten Schlämme sowohl vor als auch nach der entsprechenden Thermodruckhydrolyse und nach einer anschließenden mesophilen Faulung jeweils auf gelöste sowie ungelöste Phosphorgehalte analysiert. Untersucht wurden zwei Schlämme, die jeweils aus Anlagen mit biologischer Phosphorelimination stammten, wobei auf einer der beiden Anlagen auf eine weitere chemische Fällung des Rest-

phosphors überwiegend verzichtet wird. Der eine Schlamm wies einen hohen, der andere einen sehr geringen Eisenanteil auf.

5.4.1 Material und Methoden

Die aufgebaute Versuchstechnik setzte sich aus zwei unterschiedlichen Anlagenkonfigurationen zusammen. Der erste Teil des Gesamtkomplexes bestand aus einer Anlage zur thermisch-mechanischen Hydrolyse des Schlammes, der zweite Teil aus mehreren Faulreaktoren, die parallel betrieben werden konnten. Die gesamte Anlagenkonfiguration ist in Abb. 5.22 zusammengefasst.

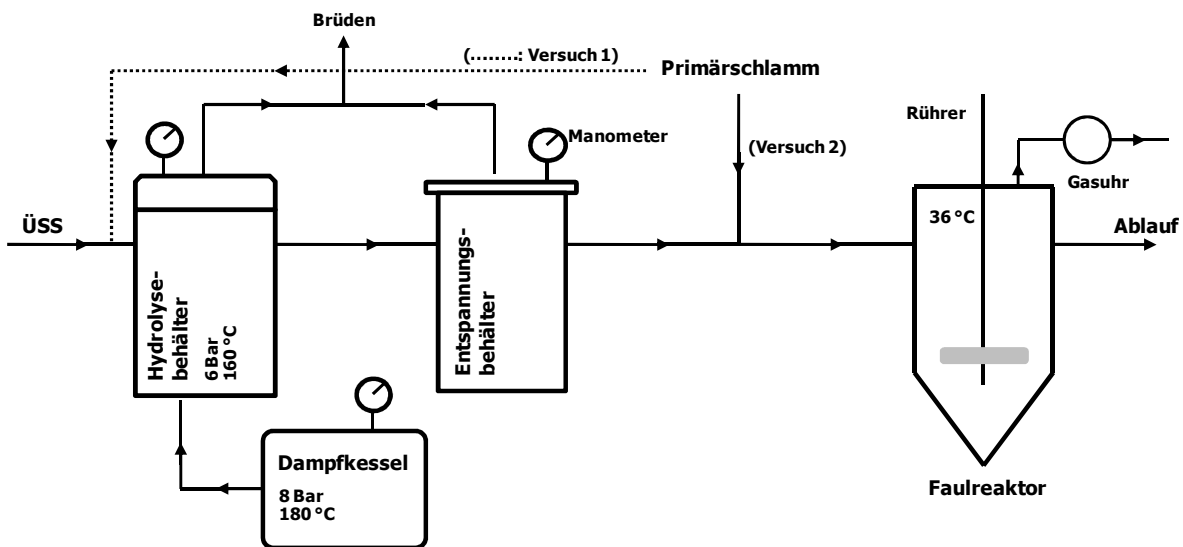


Abb. 5.22: Schema der für die Untersuchungen zur Phosphorrücklösung mittels TDH eingesetzten Anlagenkonfiguration

Die durchgeführten Untersuchungen wurden in Bezug auf den jeweils verwendeten Schlamm in zwei verschiedene Versuchsreihen unterteilt. Die erste Versuchsreihe diente der Untersuchung eines Schlammes mit hohem Eisengehalt. In der zweiten Versuchsreihe wurde ein Überschussschlamm mit geringer Eisenkonzentration eingesetzt. Wie in Abb. 5.22 gekennzeichnet, wurde in der ersten Versuchsreihe ein Rohschlammgemisch aus Überschuss- und Primärschlamm thermisch-mechanisch hydrolysiert und anschließend gefault. In der zweiten Versuchsreihe wurde der Überschussschlamm separat hydrolysiert und zur Substratherstellung für die Faulung mit unbehandeltem Primärschlamm gemischt.

5.4.1.1 Versuchsanlage zur Thermodruckhydrolyse

Der Versuchsreaktor, der für die Thermodruckhydrolyse zum Einsatz kam, basiert auf dem Prinzip einer *CAMBI-Anlage*. Das von der Firma Cambi entwickelte Verfahren wird gegenwärtig weltweit an 26 Standorten großtechnisch zur Klärschlammdeintegration eingesetzt [119]. Die Versuchsanlage im Labormaßstab zur thermisch-mechanischen

Hydrolyse des Schlamm wurde analog zu den großtechnisch umgesetzten Anlagen aufgebaut. Der Schlamm wurde dabei in einem Druckbehälter, mit einem maximalen Füllvolumen von 8 Litern, zunächst bei 6 bar Überdruck auf 160 °C erhitzt. Die erforderliche Wärmezufuhr erfolgte über den Wasserdampf, der in einem angeschlossenen Dampfkessel erzeugt wurde. Bei den durchgeführten Versuchen wurden zum Ausgleich des Verdünnungseffekts durch das Kondenswasser, welches während der Hydrolyse eingetragen wurde, die nicht hydrolysierten Substrate entsprechend verdünnt. Nach 30minütiger thermischer Hydrolyse des Schlamm wurde dem System schlagartig der Druck entzogen und der hydrolysierte Schlamm in einen Entspannungsbehälter eingeleitet. Dieser plötzliche Druckabfall sorgte für eine weitere mechanische Hydrolyse des Schlamm.

5.4.1.2 Versuchsanlage zur anaeroben Faulung

Um zu überprüfen, zu welchem Anteil sich der Phosphor, der während der TDH zurückgelöst wird, nach einer anaeroben Stabilisierung noch in der gelösten Phase befindet, wurden Versuche in einer Faulungsanlage durchgeführt. Die dafür eingesetzten Faulreaktoren befanden sich in einem isolierten, temperaturgesteuerten Klimacontainer, welcher während der Versuchsphase kontinuierlich auf 36 °C geheizt wurde. Die Faulreaktoren, mit jeweils einem Volumen von 24 Litern, wurden mit Hilfe eines motorgetriebenen Rührers durchmischt. Täglich wurden den Versuchsanlagen jeweils 1,2 Liter Schlamm entnommen und durch 1,2 Liter frisches Substrat aus Rohschlamm ersetzt. Somit ergab sich eine hydraulische Aufenthaltszeit des jeweils untersuchten Schlamm von 20 Tagen. Um eine stabile Faulung zu gewährleisten, wurden zusätzlich, neben der Temperatur und den Schlamminhaltstoffen im Zulauf und im Ablauf der Reaktoren, der pH-Wert sowie die Biogasproduktion ständig überprüft. Um Vergleichswerte zu erhalten, wurden parallel zu den Ansätzen mit hydrolysierten Schlämmen unbehandelte Schlämme ebenfalls unter denselben Bedingungen gefault und untersucht.

5.4.1.3 Verwendete Schlämme und Substratzusammensetzung

Die Untersuchung der Phosphorrücklösung aus Rohschlämmen infolge der TDH wurde in zwei Versuchsreihen geteilt.

1. Versuchsreihe

Der untersuchte Überschussschlamm der ersten Versuchsreihe (V1) stammte aus der Kläranlage Oldenburg. Die TR-Gehalte der verwendeten Schlammproben lagen zwischen 39 und 47 g/l. Neben einer mechanischen Abwasserreinigungsstufe ist auf der Kläranlage Oldenburg eine biologische Behandlungsstufe vorhanden, welche aus Belebungsbecken und vorgeschaltetem Anaerobbecken sowie Nachklärbecken besteht. In dem Belebungsbecken wird nitrifiziert und denitrifiziert. Neben der vermehrten biologi-

schen Phosphorelimination erfolgt simultan eine zusätzliche, chemische Phosphorfällung durch die Zugabe von Eisensulfat. Bezüglich der Bindungsform des Phosphors wurde bei diesem Schlamm angenommen, dass ein Teil im Überschussschlamm biologisch und ein Teil im Fällschlamm chemisch gebunden vorlagen. Der Überschussschlamm wurde in der ersten Versuchsreihe vor der TDH mit Primärschlamm vermischt. Nach der TDH wurden in zwei parallel betriebenen Faulreaktoren aufgeschlossene und unbehandelte Rohschlammgemische zeitgleich anaerob stabilisiert. Im ersten Faulreaktor (V1R1) wurde der unbehandelte, im zweiten (V1R2) der hydrolysierte Schlamm gefault.

2. Versuchsreihe

Die untersuchten Überschussschlammproben der zweiten Versuchsreihe (V2) wurden dem Klärwerk Steinhof (KWS, Braunschweig – Watenbüttel) entnommen. Der TR-Gehalt der verwendeten Schlämme lag dabei zwischen 39 und 47 g/l. Auf der KWS setzt sich die Abwasserreinigung ebenfalls aus einer mechanischen Vorbehandlung und einer biologischen Stufe zusammen. Die biologische Behandlung besteht aus einer Anaerobstufe, die der biologischen Phosphorelimination dient, und einer anschließenden Belebtschlammstufe zur Kohlenstoff- und Stickstoffentfernung. Die Phosphorentfernung erfolgt fast ausschließlich als vermehrte biologische Phosphorelimination. Metallsalze zur zusätzlichen, chemischen Phosphorfällung wurden im Untersuchungszeitraum laut Aussage der Betreiber praktisch nicht verwendet. Diese waren lediglich als zusätzliche Notfallmaßnahme vorgesehen, um im Störfall kurzfristig eingreifen zu können. Lediglich geringe Mengen an Eisensalzen wurden zur Verbesserung der Schlammmentwässerung verwendet. Aus diesem Grund wurde im Vorfeld der Versuchsreihe angenommen, dass der eliminierte Phosphor hauptsächlich im Überschussschlamm biologisch gebunden vorlag. Ausgangsmaterial für die Beschickung der Faulreaktoren in der zweiten Versuchsreihe waren ebenfalls Primär- und Überschussschlamm. Dabei wurde analog zu der ersten Versuchsreihe für den ersten Faulreaktor (V2R1) Primär- und Überschussschlamm jeweils zu gleichen Anteilen, bezogen auf den Trockenrückstand (TR), gemischt. Für den zweiten Reaktor (V2R2) wurde der Überschussschlamm mittels Thermodruckhydrolyse aufgeschlossen und anschließend ebenfalls zu gleichen Anteilen mit dem unbehandelten Primärschlamm gemischt. Die verwendeten Mengen waren jeweils identisch mit denen des ersten Reaktors (V2R1).

Bei beiden Versuchsreihen wurden die Substrate einmal pro Woche angesetzt und die entsprechende Mischung in den folgenden sieben Tagen den jeweiligen Reaktoren zugeführt. Tab. 5.13 fasst die für beide Versuchsreihen durchgeführte Versuchsanordnung zusammen.

Tab. 5.13: Eingesetzte Substratzusammensetzungen für die Untersuchungen zur Thermodruckhydrolyse

| Versuchsreihe | Verwendeter Schlamm | Verwendeter Faulreaktor | Substratzusammensetzung |
|---------------|----------------------|-------------------------|---|
| V1 | Kläranlage Oldenburg | V1R1 | 50 % ÜSS KA Oldenburg unbehandelt + 50 % PS KA Oldenburg unbehandelt |
| | | V1R2 | 50 % ÜSS KA Oldenburg hydrolysiert + 50 % PS KA Oldenburg hydrolysiert |
| V2 | Klärwerk Steinhof | V2R1 | 50 % ÜSS KA Braunschweig unbehandelt + 50 % PS KA Braunschweig unbehandelt |
| | | V2R2 | 50 % PS KA Braunschweig unbehandelt + 50 % ÜSS KA Braunschweig hydrolysiert |

5.4.2 Ergebnisse

5.4.2.1 Aufschluss des ÜSS einer Anlage mit chemischer Phosphorelimination

In der ersten Versuchsreihe wurde das Rohschlammgemisch aus Überschuss- und Primärschlamm bei insgesamt 19 Ansätzen thermisch-mechanisch hydrolysiert und anschließend jeweils einer anaeroben Faulung zugeführt. Obwohl während der Versuchsreihe durch die TDH eine deutliche Steigerung des gelösten Phosphoranteils im Schlammwasser erreicht wurde (Abb. 5.23), fielen die Konzentrationen sowohl vor als auch nach der Hydrolyse unerwartet gering aus (Abb. 5.24).

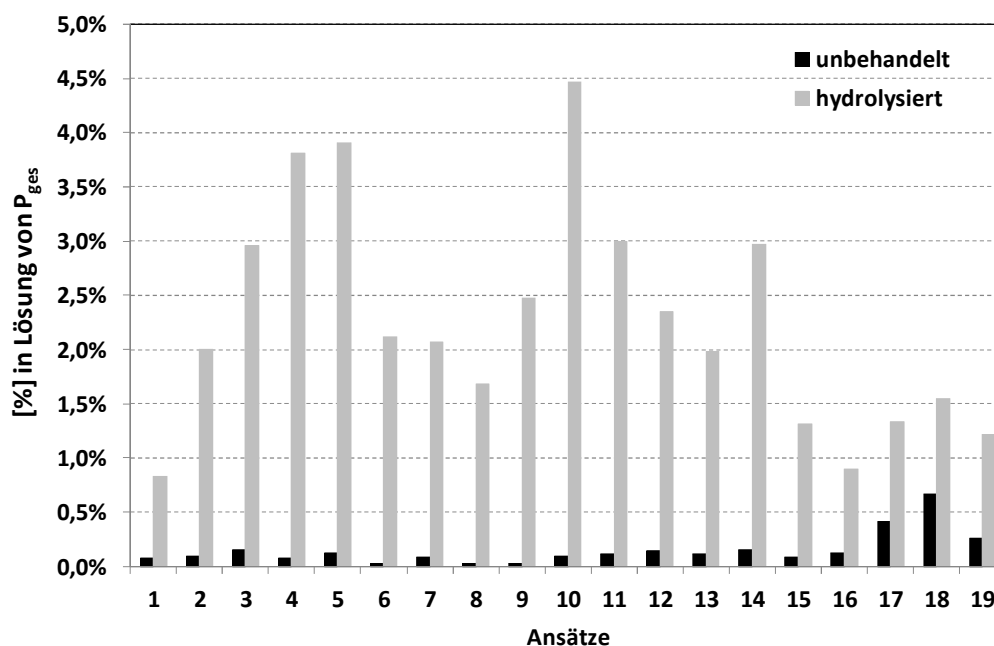


Abb. 5.23: Erreichte Phosphorrücklösung durch die Thermodruckhydrolyse in unbehandelten und hydrolysierten Schlämmen der ersten Versuchsreihe

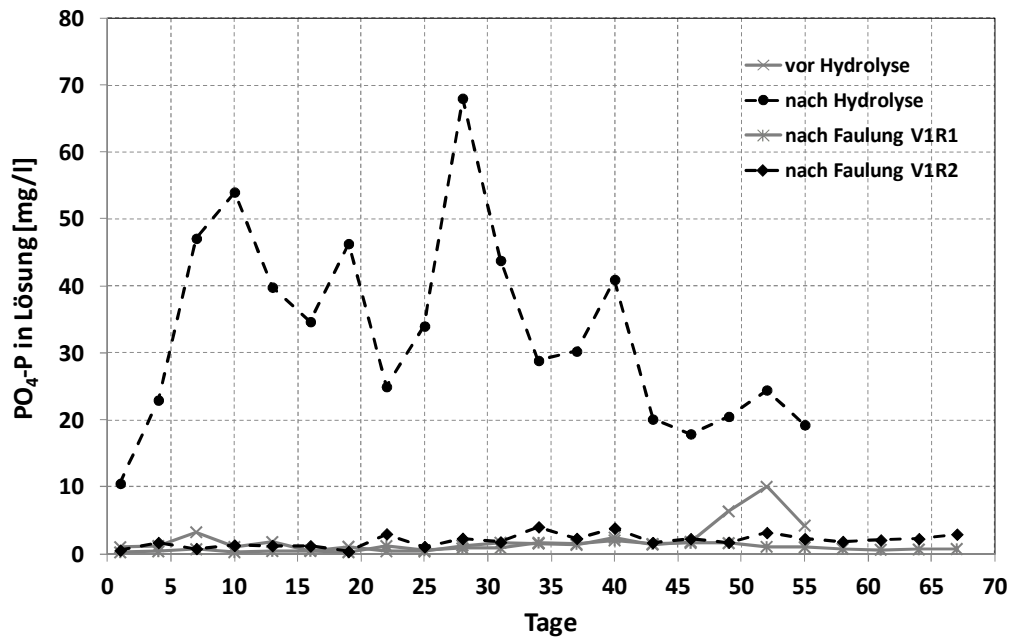


Abb. 5.24: Gelöste Phosphorkonzentrationen jeweils vor und nach der Hydrolyse sowie Faulung (1. Versuchsreihe)

Im Mittel konnten lediglich 2,26 % der gesamten im Rohschlamm befindlichen Phosphormenge durch die TDH rückgelöst werden. Wie den Abb. 5.24 und Abb. 5.25 zu entnehmen, waren zudem nach der Faulung der hydrolysierten und unbehandelten Schlämme keine nennenswerten Unterschiede bezüglich der gelösten Phosphorkonzentrationen zu erkennen. In beiden Versuchsreihen waren im Ablauf der Faulreaktoren kaum noch gelöste Phosphorkonzentrationen zu messen.

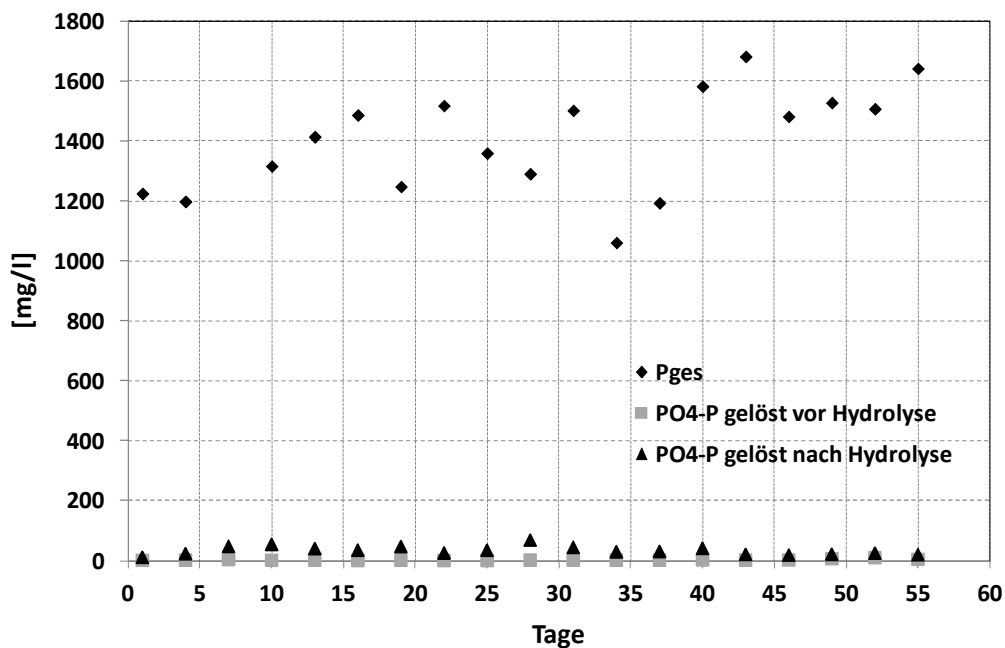


Abb. 5.25: Gelöste Phosphorkonzentration vor und nach der Hydrolyse im Vergleich zu der Gesamtphosphorkonzentration im Schlamm (1. Versuchsreihe)

Festgestellt wurde, dass die Zulaufphosphorkonzentration des Reaktors V1R2 (mit hydrolysiertem Schlamm) infolge der Hydrolyse im Vergleich zu V1R1 im Mittel lediglich um ca. 30 mg/l erhöht werden konnte (von 2,2 mg/l vor der Hydrolyse auf 30,1 mg/l nach der Hydrolyse). So war im Ablauf des Faulreaktors V1R2 eine leicht erhöhte gelöste Phosphorkonzentration zu beobachten. Doch der Großteil des zuvor rückgelösten Phosphors (im Mittel 94 %) wurde offensichtlich während der Faulung erneut in die Feststoffmasse eingebunden. Durch die Faulung des unbehandelten Schlammes hat sich die ohnehin sehr geringe gelöste Phosphorkonzentration kaum verändert. Sollte während des Faulungsprozesses durch die anaeroben Verhältnisse Phosphor teilweise freigesetzt worden sein, wurde dieser offensichtlich wieder chemisch ausgefällt.

Üblicherweise wird auf Abwasserreinigungsanlagen mit integrierter, biologischer Phosphorelimination ein Teil des Phosphors, der im Schlamm gespeichert ist, während der anaeroben Schlammbehandlung wieder freigegeben. Die schließlich auf diese Weise im Zentratwasser befindliche Phosphormenge kann bis zu 25 % der auf der Kläranlage eliminierten Phosphorfracht betragen. Auf der Kläranlage Oldenburg ist die biologische Phosphoreliminationsstufe durch eine chemische Fällungsstufe ergänzt. Die sehr geringen Phosphorkonzentrationen im Schlammwasser, die sowohl vor und nach der TDH als auch nach entsprechender Faulung gemessen wurden, weisen, wie angenommen, auf einen hohen Eisengehalt des verwendeten Schlammes hin. Vermutlich sorgten die gelösten Eisenionen sowohl nach und während der Thermodruckhydrolyse als auch während der anaeroben Schlammbehandlung für die unmittelbare Fällung des freigegebenen Phosphats. Somit befand sich das rückgelöste Phosphat erneut in der Feststoffphase und nicht im Zentratwasser. Um dieser These nachzugehen und eine eventuelle Eisenphosphatfällung nach der Thermodruckhydrolyse bzw. während der Faulung nachweisen zu können, wurden in der zweiten Versuchsreihe neben Phosphor- auch Eisenkonzentrationen in den unterschiedlichen Prozessströmen der Versuchsreihe bestimmt.

5.4.2.2 Aufschluss des ÜSS einer Anlage mit vermehrter biologischer Phosphorelimination

In der zweiten Versuchsreihe wurde der Überschussschlamm bei insgesamt 7 Ansätzen jeweils thermisch-mechanisch hydrolysiert und anschließend einer anaeroben Faulung unterzogen. Wie der Abb. 5.26 zu entnehmen, konnte während der zweiten Versuchsreihe im verwendeten Überschussschlamm eine mittlere Gesamtposphorkonzentration von rund 1210 mg/l analysiert werden. Die Phosphorrücklöserate betrug im Mittel 41 %, so dass sich im Ablauf dieser Stufe eine mittlere, gelöste Phosphatkonzentration von 492,3 mg/l ergab.

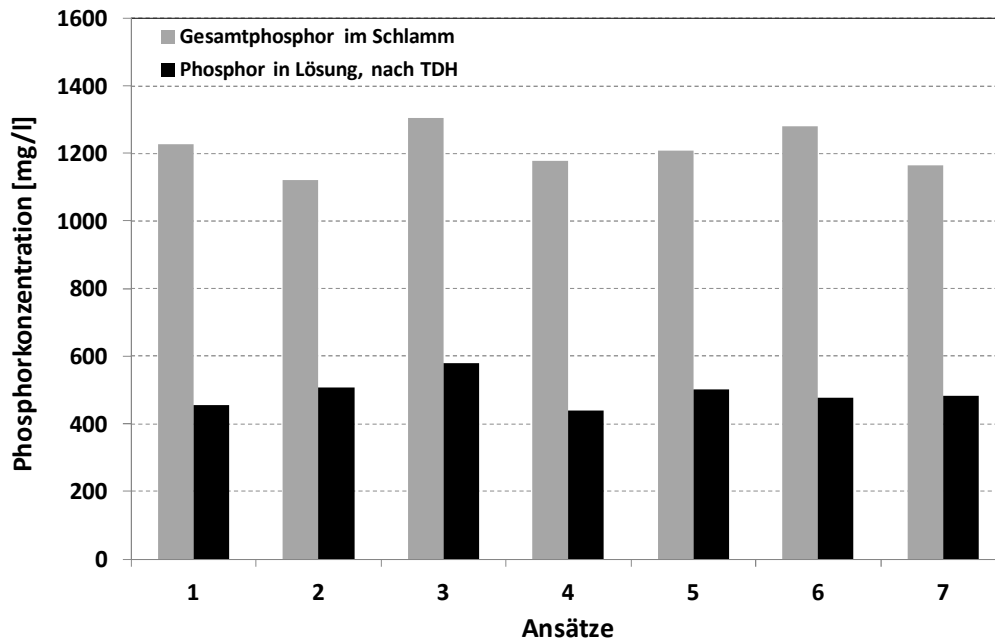


Abb. 5.26: Phosphorrücklösung infolge der TDH in der zweiten Versuchsreihe

Da der verwendete Überschussschlamm vor der Faulung mit Primärschlamm gemischt wurde, der einen durchschnittlichen gelösten Phosphorgehalt von rund 110,5 mg/l aufwies, wurde die gelöste Phosphatkonzentration im Zulauf der Faulreaktoren entsprechend verringert und betrug im Mittel 360,1 mg/l. In Abb. 5.27 ist zu erkennen, dass die gelöste Phosphorkonzentration während des Faulungsprozesses deutlich geringer geworden ist.

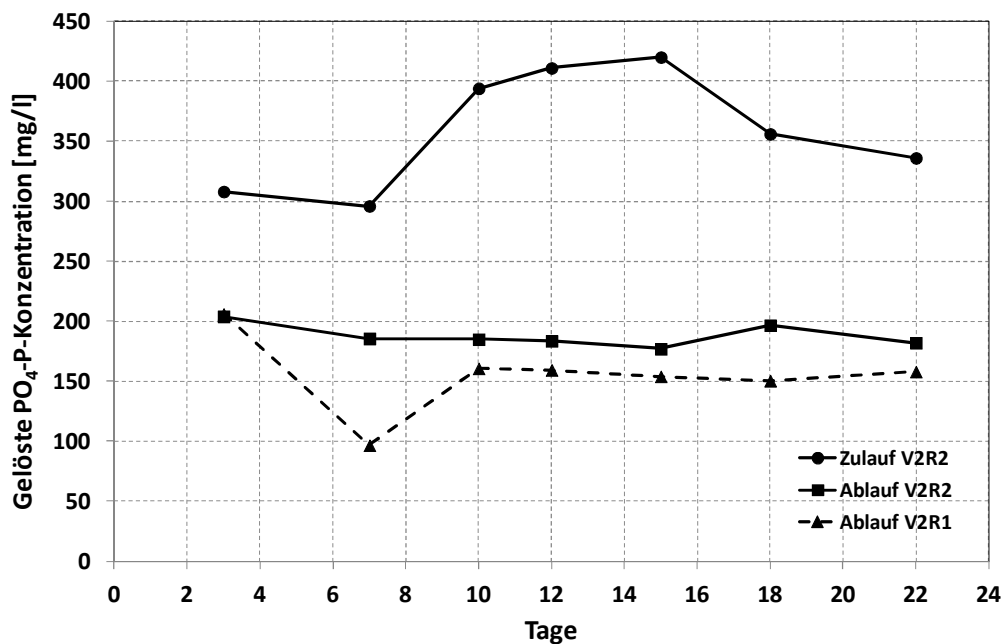


Abb. 5.27: Gelöste Phosphorkonzentrationen im Zulauf und Ablauf der Faulreaktoren (2. Versuchsreihe)

Trotz der leicht schwankenden Zulaufkonzentrationen (u. a. aufgrund der geringen unterschiedlichen TR-Gehalte der Schlämme) wies der Faulschlamm aus dem Reaktorablauf (V2R2) eine relativ konstante gelöste Phosphatkonzentration zwischen 182 und 204 mg/l auf. Bei der Betrachtung der Ablaufwerte des Referenzreaktors, in dem unbehandelter Schlamm gefault wurde, fällt auf, dass der Unterschied bezüglich der Phosphorkonzentration sehr gering ausgefallen ist. Der Einfluss der Thermodruckhydrolyse auf die gelöste Phosphorkonzentration wird offensichtlich, trotz der signifikanten Rücklösung, während der Faulung größtenteils wieder aufgehoben. So ergab sich im Ablauf des Referenzreaktors eine mittlere Phosphatkonzentration von 155 mg/l und im Ablauf des Reaktors mit hydrolysiertem ÜSS eine gelöste Phosphorkonzentration von 187,7 mg/l.

Aufgrund der oben aufgeführten und der Ergebnisse der ersten Versuchsreihe wurde vermutet, dass gelöste Phosphorionen während der Faulung mit anderen verfügbaren Ionen schwerlösliche Verbindungen eingehen und erneut in die Feststoffphase überführt werden. Um diese These zu überprüfen, wurden die Proben im Zu- und Ablauf der Faulreaktoren in unterschiedlichen Ansätzen auf Eisen, Magnesium und Calcium analysiert. Wie in den folgenden Abbildungen (Abb. 5.28 und Abb. 5.29) zu sehen, haben sich während des Faulungsprozesses neben den gelösten Phosphorkonzentrationen ebenfalls die gelösten Eisen-, Magnesium- und Calciumkonzentrationen deutlich verringert.

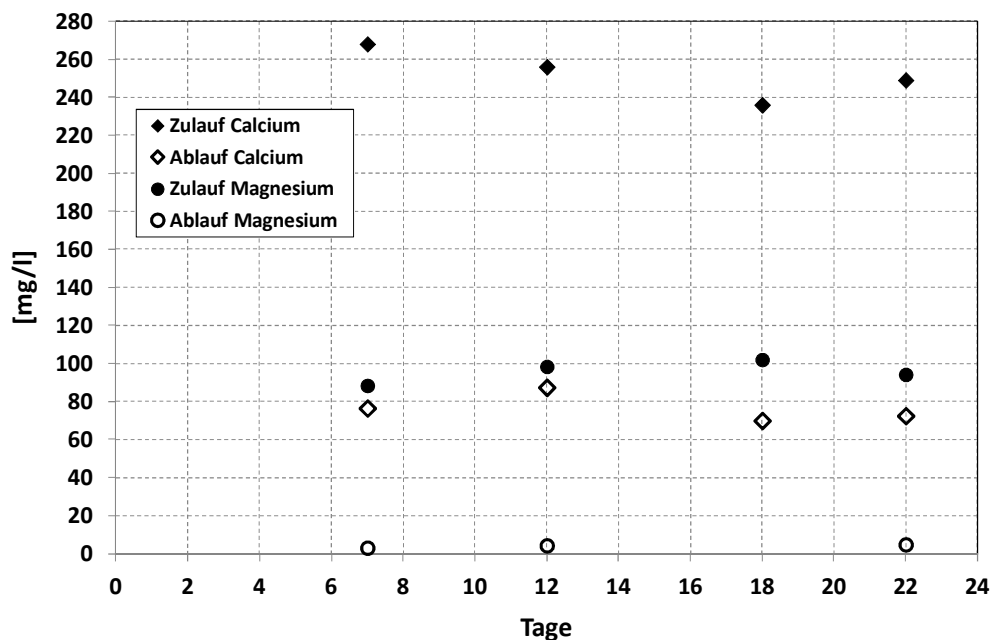


Abb. 5.28: Gelöste Magnesium- bzw. Calciumkonzentrationen im Zulauf und Ablauf der Faulreaktoren (2. Versuchsreihe)

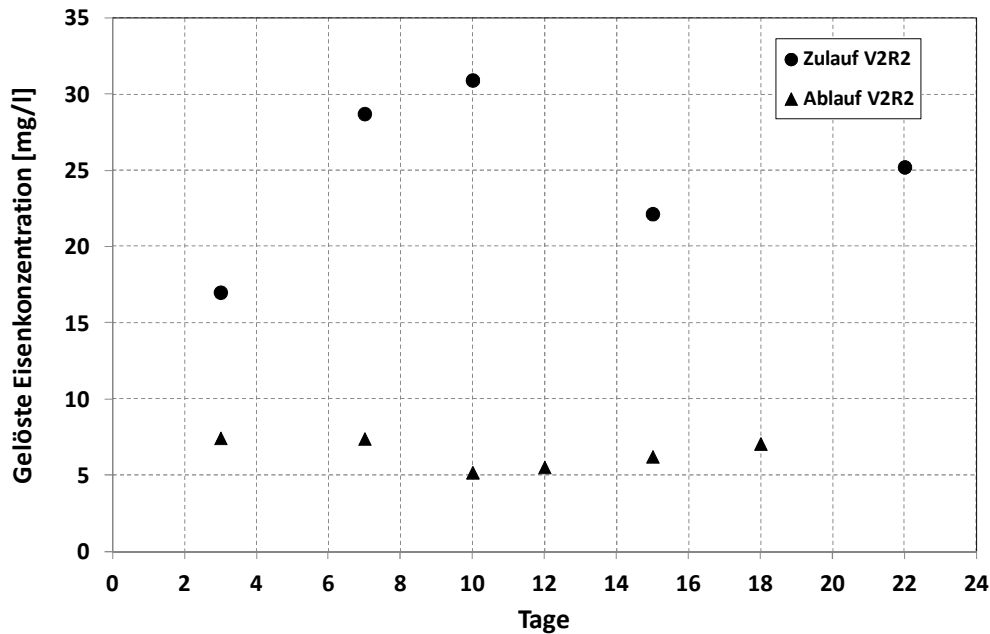


Abb. 5.29: Gelöste Eisenkonzentrationen im Zulauf und Ablauf der Faulreaktoren (2. Versuchsreihe)

5.4.3 Fazit der Versuche zur Phosphorrücklösung durch Thermodruckhydrolyse

Die thermisch-mechanische Behandlung des Überschussschlammes bei 160 °C und 6 bar führte, abhängig von der Zusammensetzung des verwendeten Substrats, zu sehr unterschiedlichen Rücklöseraten des Phosphors. Die Versuche zeigten, dass durch die Anwendung der Thermodruckhydrolyse an Überschussschlämmen, bei denen der Phosphor größtenteils biologisch gebunden vorliegt, durchaus Rücklöseraten von bis zu 40 % erreichbar sind. Liegt der Phosphor hingegen überwiegend chemisch gebunden vor, hat die Thermodruckhydrolyse einen unwesentlichen Einfluss auf die gelöste Phosphorkonzentration.

Die Ergebnisse decken sich mit den Untersuchungen von BORRMANN ET AL. [11], die ebenfalls die Nährstoffrücklösung infolge einer Thermodruckhydrolyse untersucht und bei insgesamt 31 Überschussschlammproben eine mittlere Phosphatrücklösung von 40 % (Werte zwischen 15 und 66 %) ermittelt haben. Verwendet wurden bei diesen Versuchen zwei Schlämme jeweils aus Anlagen mit vermehrt biologischer Phosphorelimination (KA Hildesheim und KA Lüneburg). Zudem wurden die Überschussschlämme nach der Thermodruckhydrolyse separat (ohne Primärschlammzugabe) gefault und erneut auf gelöste Phosphorkonzentrationen untersucht. Bezogen auf den Gesamtphosphorgehalt der Schlämme lagen die erzielten gelösten Phosphoranteile nach der Faulung bei etwa 40 bis 45 %. Über die Metallkonzentrationen in den verwendeten Schlämmen wird nicht berichtet. Scheinbar kann die alleinige Faulung von Überschussschlämmen ggf. dazu führen, dass sich durch die Thermodruckhydrolyse rückgelöste Phosphorionen nach der Faulung weiterhin in gelöster Phase befinden.

In eigenen Versuchen führte die anschließende anaerobe Faulung der aufgeschlossenen Schlämme zum erneuten Ausfällen eines signifikanten Anteils des zuvor rückgelösten Phosphors. Vermutet wird, dass bei diesem Vorgang die ursprüngliche Bindungsform des Phosphors im Schlamm den wesentlichen Einfluss auf die Endphosphorkonzentration in Lösung ausübte. Bei den Versuchen waren an diesem Fällungsprozess während der Faulung offensichtlich neben Eisenionen auch Calcium- und Magnesiumionen beteiligt. Daher wird vermutet, dass die durch eine Thermodruckhydrolyse rückgelösten Phosphorionen, selbst bei der Verwendung eines reinen Bio-P-Schlammes, während des Faulungsprozesses nicht vollständig in Lösung gehalten werden können, falls der Überschussschlamm zusammen mit dem Primärschlamm gefault wird. Mutmaßlich wird sogar während der Faulung ein Teil des biologisch gebundenen Phosphors zusätzlich freigegeben. Doch die Phosphormenge, die an Eisen-, Magnesium- und Calciumionen gebunden und ausgefällt wird, überschritt bei den durchgeführten Versuchen offensichtlich die rückgelöste Phosphorfracht, so dass die gelöste Phosphorkonzentration im Ablauf der Faulungsanlage stets geringer war als die Zulaufkonzentration.

Somit kann festgehalten werden, dass der effektive Einsatz der Thermodruckhydrolyse im Rahmen eines Nährstoffrückgewinnungskonzepts im Wesentlichen von den Eigenschaften des zu behandelnden Schlammes abhängt. Im Vorfeld einer Implementierung der Thermodruckhydrolyse sollte daher für den entsprechenden Schlamm die erreichbare Remobilisierungsrate aufgeschlüsselt werden. Gegebenenfalls können auf der Anlage Maßnahmen ergriffen werden, die zu einer Erhöhung der Rücklöserate führen können (z. B. Optimierung der Fällmitteldosierung und der Bio-P-Stufe). Sofern die Untersuchungen eine ausreichende Phosphorrücklösung aus dem Schlamm belegen, sollte die Nährstoffrückgewinnungsstufe unmittelbar nach der Thermodruckhydrolyse und vor einer anaeroben Stabilisierung implementiert werden. Gegebenenfalls kann im Rahmen eines Nährstoffrückgewinnungskonzepts auch die separate Faulung des aufgeschlossenen Überschussschlammes zur Gesamtwirtschaftlichkeit beitragen.

Bisherige Untersuchungen über die großtechnische Umsetzung der Thermodruckhydrolyse konnten belegen, dass die Technologie ggf. zu einer Verbesserung der Energiebilanz der Anlagen [4] und eindeutig zur Verbesserung der Entwässerbarkeit der Schlämme führt [48] [23]. Dennoch muss die Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrens für jeden einzelnen Fall genau überprüft werden. In der Regel werden die Substratzusammensetzungen, die in der geplanten Anlage eingesetzt werden sollen, im Vorfeld einer großtechnischen Umsetzung eines Desintegrationsverfahrens in labor- bzw. halbertechnischen Versuchen auf ihr jeweiliges Hydrolyseverhalten untersucht. Bei diesen Untersuchungen sollte ebenfalls die erwartete Phosphorrücklösung nach der TDH sowie nach einer Faulung gezielt analysiert werden. Falls bei dem entsprechenden Schlamm hohe Rücklöseraten erreicht werden, kann die Gesamtwirtschaftlichkeit der Anlage

durch eine zusätzliche Phosphorrückgewinnungsstufe positiv beeinflusst werden.

5.5 Verringerung des Betriebsmitteleinsatzes bei der Nährstoffrückgewinnung

Im Sinne einer nachhaltig orientierten Abwasserwirtschaft gewinnen Verfahren, bei denen Phosphor und Stickstoff in eine für die Landwirtschaft direkt nutzbare Form überführt werden können, wie z. B. die MAP-Fällung, zunehmend an Bedeutung. Die zur Durchführung einer MAP-Fällung erforderliche Verfahrenstechnik ist relativ einfach. Allerdings ist für die Rückgewinnung gelöster Nährstoffe als Magnesiumammoniumphosphat ein signifikanter Chemikalienverbrauch nicht vermeidbar. In der Regel müssen die für eine Fällung fehlenden Magnesiumionen extern zudosiert und der erforderliche pH-Wert durch Laugeinsatz erhöht werden. Insbesondere nach einer sauren Extraktion des Faulschlammes ist eine pH-Wert-Erhöhung für die anschließende Nährstoffrückgewinnung in Form von MAP unumgänglich. In Laborversuchen, die nachfolgend vorgestellt werden, wurden alternative Betriebsmittel bzw. Verfahrenstechniken untersucht, um die Wirtschaftlichkeit der MAP-Fällung zu erhöhen.

5.5.1 MAP-Fällung mittels Meerwasser als alternative Magnesiumquelle

Die erforderliche Magnesiumzugabe beeinflusst die Wirtschaftlichkeit der MAP-Fällung und erhöht die Produktionskosten. Natürliches Meerwasser enthält hohe Konzentrationen gelösten Magnesiums. Besonders in küstennah gelegenen Kläranlagen könnte Meerwasser günstig als Betriebsmittel zur MAP-Fällung eingesetzt werden. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die MAP-Fällung unter der Verwendung des magnesiumhaltigen Betriebsmittels Meerwasser im Labormaßstab näher untersucht.

5.5.1.1 Material und Methoden

In mehreren Fällungsversuchen aus Zentratwasser wurde das Meerwasser auf seine Eignung als Fällmittel für die MAP-Fällung untersucht. Das Meerwasser wurde nach den in Tab. 5.14 angegebenen Mengen an Ausgangsstoffen und nach der von FALBE und REGITZ [28] empfohlenen Rezeptur zusammengemischt. Als Referenzfällmittel diente in Parallelansätzen Magnesiumoxid, um Vergleiche zwischen den beiden Magnesiumquellen hinsichtlich ihrer Fällungspotentiale ziehen zu können. Zur pH-Wert-Erhöhung wurde Natronlauge (40 %) verwendet. Als Zentratwasser kam das Schlammwasser aus der Faulschlammmentwässerungsstufe des Klärwerks Steinhof zum Einsatz.

Tab. 5.14: Zusammensetzung des künstlich hergestellten Meerwassers (für 1 Liter)

| Wasser | NaCl | MgSO ₄ · 7 H ₂ O | MgCl ₂ · 6 H ₂ O | CaCl ₂ · 6 H ₂ O | NaHCO ₃ |
|--------|------|--|--|--|--------------------|
| 985 ml | 28 g | 7 g | 5 g | 2,4 g | 0,2 g |

Bei den Versuchen wurde jeweils vor Durchführung der Fällung die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration mittels Dr. Lange Küvettentests bestimmt und die theoretisch erforderliche Magnesiummenge berechnet. Der weitere Reaktionspartner Ammonium lag stets im Überschuss vor. Zusätzlich zu der erforderlichen Magnesiummenge wurden für die systematische Untersuchung des Fällmitteleinsatzes drei Unter- sowie Überdosierungen gewählt. Die Durchführung der Fällungsversuche erfolgte sowohl beim Original-pH-Wert der Zentratwasserproben (ohne Laugeeinsatz) als auch bei einem erhöhten pH-Wert von pH 9,5. Untersucht wurden somit jeweils 28 Ansätze mit unterschiedlichen Magnesium-Phosphat-Verhältnissen und verschiedenen Meerwasser- bzw. Magnesiumoxidzudosierungen. Für die Versuche kamen Bechergläser zum Einsatz, die jeweils mit 500 ml Zentratwasser gefüllt wurden. Nach der Zugabe des entsprechenden Fällmittels mischte ein Reihentrührer die Ansätze. Insgesamt betrug die Reaktionszeit in den Ansätzen ca. 40 Minuten. Die Fällmittelzugabe erfolgte dabei, falls durchgeführt, stets vor einer pH-Wert-Erhöhung. Tab. 5.15 fasst die angesetzten Ansätze und die verwendeten Fällmittelmengen zusammen.

Tab. 5.15: Ausgewählte Dosierungsmengen an Fällmitteln für die Fällungsversuche mit Zentratwasser (jeweils für zwei Versuchsreihen bei pH 8,41 und pH 9,5)

| Ansätze | 1 und 15 | 2 und 16 | 3 und 17 | 4 und 18 | 5 und 19 | 6 und 20 | 7 und 21 |
|----------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Meerwasser [ml/l] | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 |
| Mg : P [mmol : mmol] | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 |
| Ansätze | 8 und 22 | 9 und 23 | 10 und 24 | 11 und 25 | 12 und 26 | 13 und 27 | 14 und 28 |
| MgO [mg/l] | 80 | 120 | 160 | 200 | 240 | 280 | 320 |
| Mg : P [mmol : mmol] | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 |

Sowohl das eingesetzte Zentratwasser als auch die nach dem Versuchsende allen Ansätzen entnommenen Proben wurden mit Dr. Lange Küvettentests auf die gelösten Inholdstoffe $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ und Magnesium analysiert. Alle Auswertungen dieser Versuchsreihe wurden unter der Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors durch Meerwassereinsatz durchgeführt. Tab. 5.16 zeigt die Analysenergebnisse des für die Fällungsversuche eingesetzten Zentrat- bzw. Meerwassers.

Tab. 5.16: Eingangsparameter der Versuche zur MAP-Fällung mittels Meerwasser bzw. Magnesiumoxid

| | pH-Wert [-] | $\text{PO}_4\text{-P}$ [mg/l] | $\text{NH}_4\text{-N}$ [mg/l] | Mg [mg/l] |
|----------------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|
| Zentratwasser | 8,41 | 157,7 | 1101 | 16 |
| Meerwasser | 7,56 | n.n. | n.n. | 1175 |

5.5.1.2 Ergebnisse

Abb. 5.30 und Abb. 5.31 zeigen die bei pH 8,41 bzw. pH 9,5 erzielten Versuchsergebnisse, wobei jeweils die Fällungsrate für Phosphor in Zusammenhang mit den zudosierten Magnesiummengen für beide Versuchsreihen vergleichend dargestellt ist.

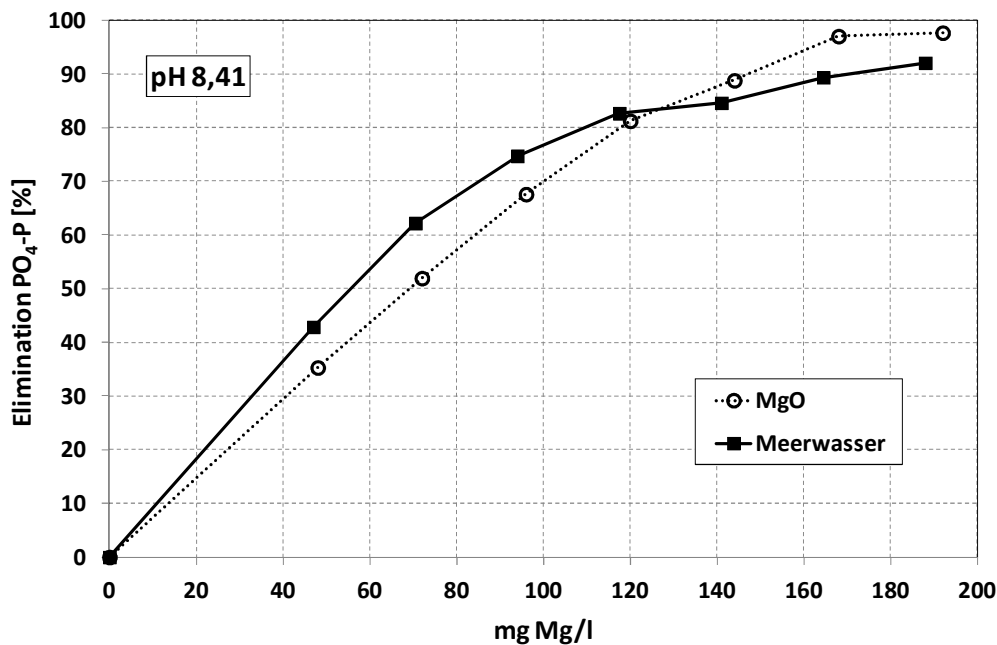


Abb. 5.30: Veränderung der Fällungsrate für Phosphor bei pH 8,41 in Abhängigkeit des zudosierten Magnesiums bei Meerwasser- bzw. Magnesiumoxideinsatz

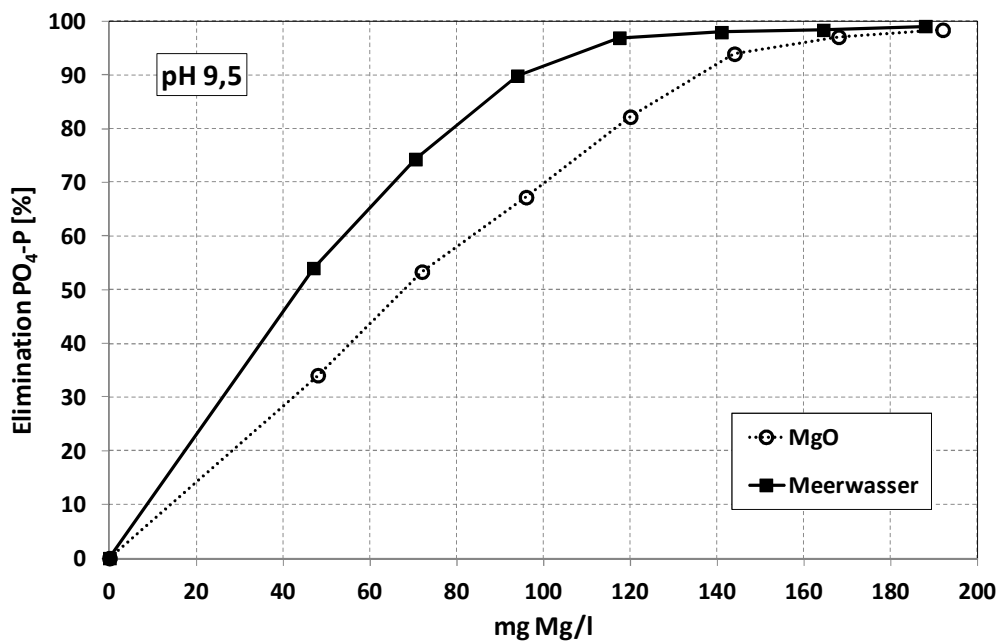


Abb. 5.31: Veränderung der Fällungsrate für Phosphor bei pH 9,5 in Abhängigkeit des zudosierten Magnesiums bei Meerwasser- bzw. Magnesiumoxideinsatz

Bei der Betrachtung der Versuchsergebnisse ist zu erkennen, dass die maximale Fällungsrate für Phosphor, die bei dem Original-pH-Wert des Zentratwassers (pH 8,41) mittels Meerwasser erreicht wurde, bei 92 % lag. Dagegen konnte mittels Magnesiumoxid eine Fällungsrate von 97,7 % erzielt werden. Während der Versuchsdurchführung ließ sich beobachten, dass der Einsatz des Magnesiumoxids eine Erhöhung des pH-Wertes im entsprechenden Ansatz bewirkte (auf pH 8,5 bis 8,6). Vermutlich führte dies zu den im Vergleich zum Meerwassereinsatz leicht erhöhten Fällungsraten bei höheren Zudosierungen (ab 120 mg Magnesium/l). Desweiteren zeigte sich in dieser Versuchsreihe, dass das Erreichen einer gelösten Phosphorkonzentration unterhalb von 10 mg/l bei pH 8,41 nicht möglich war. Offensichtlich sind höhere Fällungsraten bei diesem Original-pH-Wert des Zentratwassers nicht möglich. Dennoch belegen die erreichten Fällungsraten, dass eine effektive MAP-Fällung auch ohne eine pH-Wert-Erhöhung sowohl mittels Magnesiumoxid als auch mit Meerwasser als alternativem Fällmittel effektiv durchgeführt werden konnte.

Bei den Fällungsversuchen bei pH 9,5 konnten in den Ansätzen mit Meerwasser deutlich höhere Fällungsraten für Phosphor erreicht werden als in den entsprechenden Vergleichsansätzen mit Magnesiumoxid. Zwar liegen die insgesamt erreichten Maximalraten mit ca. 99 % für beide Fällmittel in ähnlicher Größenordnung, jedoch erforderte der Einsatz des Magnesiumoxids zum Erreichen dieser Fällungsrate einen deutlich höheren Magnesiumverbrauch. Bereits im Ansatz 11 wurde durch die Zugabe von 100 ml Meerwasser pro Liter Zentratwasser eine gelöste Phosphorkonzentration von 4,81 mg/l und eine Fällungsrate von 96,9 % erreicht. Der Vergleichsansatz mit Magnesiumoxid (Ansatz 25) führte hingegen zur Fällung von nur 82,2 % des Phosphors und wies am Versuchsende noch eine Restkonzentration von 27,7 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ auf. Die maximale Fällungsrate wurde bei der Verwendung des Meerwassers durch die Zugabe von 120 mg Magnesium/l bereits erreicht. Um die gleiche Fällungseffizienz zu erreichen, waren bei der Verwendung des Magnesiumoxids 160 mg Magnesium/l erforderlich. Die MAP-Fällung verlief demnach bei pH 9,5 unter der Verwendung des Meerwassers effektiver als bei dem Einsatz von Magnesiumoxid. Zum Vergleich der beiden Magnesiumquellen werden die Magnesium- und Phosphatmengen, die jeweils während der Versuche zudosiert bzw. ausgefällt wurden, und die am Versuchsende erreichten $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen, für beide Fällmittel in Tab. 5.17 gegenübergestellt.

Tab. 5.17: Stöchiometrische Verhältnisse von Magnesium zu Phosphor bei den Fällungsversuchen aus Zentratwasser

| Meerwasser | | | | | | Magnesiumoxid | | | | | |
|--|--------|---------------------------|----------|--------|---------------------------|---------------|--------|---------------------------|----------|--------|---------------------------|
| pH 8,41 | | | pH 9,5 | | | pH 8,41 | | | pH 9,5 | | |
| Mg _{gefällt} : P _{gefällt} [mmol/mmol] | | | | | | | | | | | |
| Ans. Nr. | Mg : P | PO ₄ -P [mg/l] | Ans. Nr. | Mg : P | PO ₄ -P [mg/l] | Ans. Nr. | Mg : P | PO ₄ -P [mg/l] | Ans. Nr. | Mg : P | PO ₄ -P [mg/l] |
| 1 | 0,79 | 159,80 | 8 | 0,68 | 155,60 | 15 | 1,04 | 159,80 | 22 | 1,10 | 155,60 |
| 2 | 0,78 | 91,31 | 9 | 0,76 | 71,55 | 16 | 1,08 | 103,40 | 23 | 1,08 | 102,60 |
| 3 | 0,81 | 60,42 | 10 | 0,83 | 39,96 | 17 | 1,11 | 76,80 | 24 | 1,14 | 72,60 |
| 4 | 0,84 | 40,39 | 11 | 0,87 | 15,82 | 18 | 1,16 | 51,80 | 25 | 1,18 | 51,00 |
| 5 | 0,86 | 27,72 | 12 | 0,89 | 4,81 | 19 | 1,24 | 30,00 | 26 | 1,20 | 27,70 |
| 6 | 0,81 | 24,64 | 13 | 0,91 | 3,18 | 20 | 1,22 | 17,94 | 27 | 1,26 | 9,45 |
| 7 | 0,60 | 17,03 | 14 | 0,95 | 2,53 | 21 | 1,31 | 4,78 | 28 | 1,34 | 4,55 |
| Mg _{dosiert} : P _{gefällt} [mmol/mmol] | | | | | | | | | | | |
| Ans. Nr. | Mg : P | PO ₄ -P [mg/l] | Ans. Nr. | Mg : P | PO ₄ -P [mg/l] | Ans. Nr. | Mg : P | PO ₄ -P [mg/l] | Ans. Nr. | Mg : P | PO ₄ -P [mg/l] |
| 1 | 0,89 | 159,80 | 8 | 0,72 | 155,60 | 15 | 1,10 | 159,80 | 22 | 1,17 | 155,60 |
| 2 | 0,92 | 91,31 | 9 | 0,79 | 71,55 | 16 | 1,12 | 103,40 | 23 | 1,12 | 102,60 |
| 3 | 1,02 | 60,42 | 10 | 0,87 | 39,96 | 17 | 1,15 | 76,80 | 24 | 1,19 | 72,60 |
| 4 | 1,15 | 40,39 | 11 | 1,00 | 15,82 | 18 | 1,19 | 51,80 | 25 | 1,21 | 51,00 |
| 5 | 1,35 | 27,72 | 12 | 1,20 | 4,81 | 19 | 1,31 | 30,00 | 26 | 1,27 | 27,70 |
| 6 | 1,49 | 24,64 | 13 | 1,39 | 3,18 | 20 | 1,40 | 17,94 | 27 | 1,44 | 9,45 |
| 7 | 1,65 | 17,03 | 14 | 1,58 | 2,53 | 21 | 1,59 | 4,78 | 28 | 1,62 | 4,55 |

Bei der Betrachtung der stöchiometrischen Verhältnisse zwischen zudosierten Magnesium- und ausgefällten Phosphormengen wird ersichtlich, dass bei der Verwendung des Meerwassers deutlich weniger Magnesium verbraucht wurde, als bei der Verwendung von Magnesiumoxid. Das stöchiometrische Verhältnis jeweils zwischen ausgefällten Magnesium- und Phosphorionen (Mg : P) liegt bei allen Ansätzen mit Meerwasser unterhalb von eins. Offensichtlich sind Phosphorionen bei der Meerwasserzugabe außer mit Magnesium auch andere Verbindungen eingegangen und ausgefallen. Vermutlich ist für die zusätzliche Fällung des Phosphors der hohe Calciumchloridgehalt des Meerwassers verantwortlich (2400 mg Calciumchlorid/l). Somit ist dem Meerwasser nicht nur die Magnesiumkonzentration als fällmittelwirksamer Anteil zuzurechnen, sondern auch der Calciumgehalt. Dies erhöht insgesamt den Wert des Meerwassers als Betriebsmittel.

Insgesamt wird festgehalten, dass bezüglich der Phosphorrückgewinnung zwischen dem Einsatz des Meerwassers und dem des Magnesiumoxids reaktionstechnisch keine Unterschiede bestehen. Im Hinblick auf den Betriebsmittelverbrauch ist bei der Verwendung von Meerwasser der erforderliche Fällmitteleinsatz geringer. Die Verwendung von Meerwasser hat im Gegensatz zu Magnesiumoxid oder anderen Fällmitteln den großen

Vorteil, dass keine Fällmittel zugekauft werden müssen. Das Magnesium liegt bei dem Einsatz von Meerwasser bereits in gelöster Form vor und ist somit gut verfügbar. Magnesiumoxid- oder Magnesiumhydroxid-Lösungen hingegen müssen in der Regel vor Ort hergestellt werden. Bei diesen fällt oftmals aufgrund der schlechten Löslichkeit ein Teil des Magnesiums vor der Anwendung wieder aus.

Insbesondere könnte das Meerwasser in küstennah gelegenen Abwasserreinigungsanlagen günstig zur MAP-Fällung eingesetzt werden. Die Ergebnisse der vorgestellten Versuche zeigen, dass ein Mischungsverhältnis von etwa 1 : 10 zwischen Meerwasser und Zentratwasser für eine effektive Nährstoffrückrückgewinnung durchaus ausreichend ist. Das Zentratwasser einer Kläranlage stellt bezüglich des gesamten Zulaufvolumenstroms anteilig ca. 1 % dar. Somit würde sich für den Rücklaufstrom der Schlammbehandlungsanlage, in Bezug auf das eingesetzte Meerwasser, eine Verdünnung von insgesamt 1 : 1000 einstellen. Demnach bestünde bei einem Meerwassereinsatz keinerlei Gefahr der Aufsalzung des Kläranlagenzulaufs. Zudem wird das gereinigte Abwasser an küstennahen Standorten ohnehin oft in das Meer eingeleitet. Nicht nur wegen der besseren Verfügbarkeit des Magnesiums und der niedrigeren Betriebsmittelkosten, sondern auch im Sinne einer Ressourcenschonung wäre der Einsatz von Meerwasser zur MAP-Fällung von besonderem Interesse.

5.5.2 Kohlendioxidstrippung zur Verringerung des Laugeeinsatzes

Nach einer sauren Extraktion des Faulschlammes ist eine pH-Wert-Erhöhung für die anschließende Rückgewinnung des Phosphors in Form von MAP unumgänglich. Um die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahrensweise in Abhängigkeit des gewählten Anfangs-pH-Spektrums beurteilen zu können, muss u. a. der Laugeverbrauch quantifiziert werden, der für die Einstellung unterschiedlicher pH-Werte (je nach Rückgewinnungsziel) erforderlich ist.

Zur Untersuchung des Laugeverbrauchs wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit verschiedene Becherglasversuche durchgeführt. Dazu wurden im ersten labortechnischen Versuch 2 Liter einer Faulschlammprobe (KA Gifhorn, TR: 39 g/l) mittels Schwefelsäure (30 %) auf pH 2 angesäuert und anschließend der pH-Wert mittels Natronlauge (20 %) auf pH 9,1 erhöht. Für die Durchmischung der Ansätze sorgte bei allen in diesem Abschnitt vorgestellten Versuchen ein Magnetrührer. Zusätzlich zu diesem Versuch wurden in einem Parallelversuch mit dem Zentratwasser (2 Liter) derselben Schlammprobe ebenfalls die oben genannten pH-Wert-Verschiebungen durchgeführt. Die Herstellung des Zentratwassers fand nach der Ansäuerung des Faulschlammes in einer Laborzentrifuge statt. Nach jeder Zudosierung der Natronlauge und einer Reaktionszeit von etwa 3 Minuten wurde der zugehörige pH-Wert notiert. In Abb. 5.32 sind die ermittelten Verbrauchskurven für beide Proben angegeben.

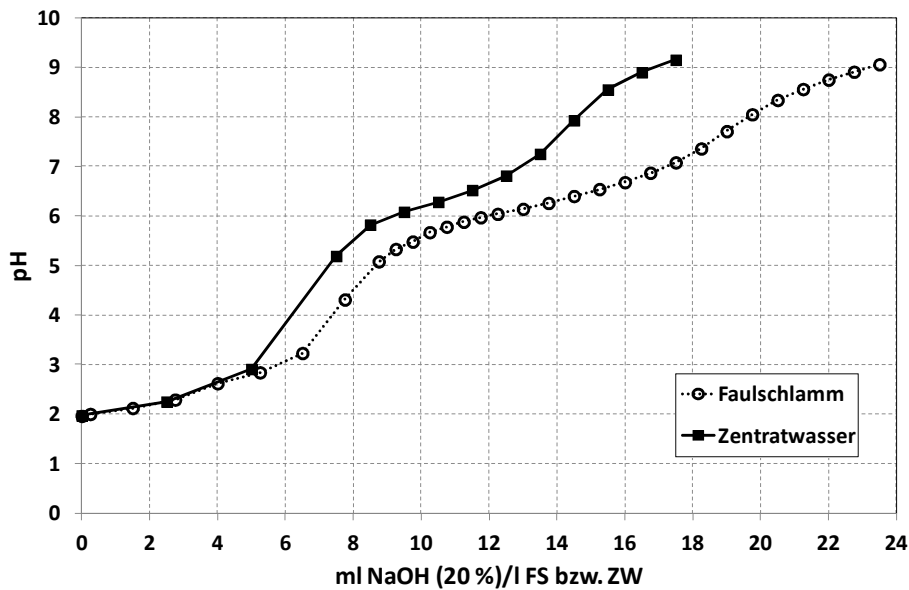


Abb. 5.32: Erforderlicher Natronlaugeverbrauch für die pH-Wert-Erhöhung im Faulschlamm bzw. Zentratwasser nach saurer Extraktion

In Bezug auf den Laugeverbrauch war ein deutlicher Unterschied zwischen dem Einsatz im Faulschlamm und dem im Zentratwasser zu erkennen. Demnach erforderte die pH-Wert-Erhöhung im Zentratwasser deutlich weniger Natronlauge als die Erhöhung des pH-Wertes im Faulschlamm. Die Basekapazität eines Faulschlammes wird maßgeblich durch den Anteil freier Kohlensäure bestimmt. Durch anaerobe Abbauvorgänge werden während der Schlammfäulung hohe Kohlendioxidmengen gebildet, welche neben Ammonium größtenteils für den pH-Wert verantwortlich ist, der sich im Faulschlamm einstellt. Dabei bildet sich während der anaeroben Schlammstabilisierung ein Puffersystem aus, das den pH-Wert zwischen 7 und 7,8 stabilisiert [21]. Durch die Ansäuerung des Faulschlammes auf pH 2 werden sämtliche anorganische Kohlenstoffverbindungen in Kohlensäure umgewandelt [45]. Bei der Fest/Flüssig-Trennung in der Zentrifuge werden vermutlich signifikante Mengen an Kohlendioxid ausgegast. Folglich wird bei der anschließenden pH-Wert-Erhöhung (ab pH 4,3), im Vergleich zum Faulschlamm, eine geringere Menge an Kohlendioxid wieder in Hydrogencarbonat umgewandelt. Bekanntlich haben Hydrogencarbonationen einen großen Einfluss auf die Pufferkapazität einer Flüssigkeit. Die Ausgasung des Kohlendioxids und die damit verbundene Verringerung der Pufferkapazität sorgen mutmaßlich für einen geringeren Laugeverbrauch bei der pH-Wert-Erhöhung im Zentratwasser. So waren im durchgeführten Versuch für einen Liter Zentratwasser etwa 18 ml Natronlauge (20 %) erforderlich, um den pH-Wert von pH 2 auf 9,1 zu erhöhen, während bei der gleichen Faulschlammmenge für dieselbe pH-Wert Verschiebung ca. 24 ml Natronlauge (20 %) eingesetzt werden mussten.

Wie oben erläutert, kann eine mechanische Beanspruchung, wie z. B. die Entwässerung durch eine Zentrifuge, das Puffersystem im Faulschlamm signifikant beeinflussen. Dabei wird der pH-Wert durch das Ausstrippen des Kohlendioxids erhöht. Um zu über-

prüfen, inwiefern die Kohlendioxidstrippung und die damit verbundene pH-Wert-Verschiebung durch eine künstliche Belüftung weiter erhöht werden kann und welchen Einfluss dies auf den weiteren Laugeverbrauch ausübt, wurden im Labormaßstab Strippversuche mit angesäuerten Zentratwasserproben durchgeführt. Dazu wurde erneut eine Faulschlammprobe (KA Gifhorn, TR: 36 g/l) mittels Schwefelsäure auf pH 3 angesäuert und in einer Laborzentrifuge entwässert. Anschließend wurde 1 Liter des Zentrats in ein Becherglas gegeben und der pH-Wert mittels Natronlauge (20 %) auf pH 5,8 angehoben. Bei diesem pH-Wert fand eine fünfzehnminütige Belüftung des Ansatzes statt, bis sich ein stabiler pH-Wert von pH 6,2 einstellte. Die im Vorfeld durchgeführten Versuche zeigten, dass eine Belüftung des Zentrats bei niedrigeren pH-Werten mit einer erhöhten Schaumbildung verbunden war. Daher fand eine Belüftung des Zentrats erst bei dem oben angegebenen pH-Wert statt. Anschließend wurde die pH-Wert-Erhöhung bis pH 9,5 fortgeführt. Als Referenzansatz diente eine unbelüftete Probe, deren pH-Wert in einem weiteren Becherglas ebenfalls mittels Natronlauge (20 %) schrittweise auf pH 9,5 eingestellt wurde. In Abb. 5.33 sind die ermittelten Laugeverbräuche für die belüftete und die unbelüftete Probe gegenübergestellt.

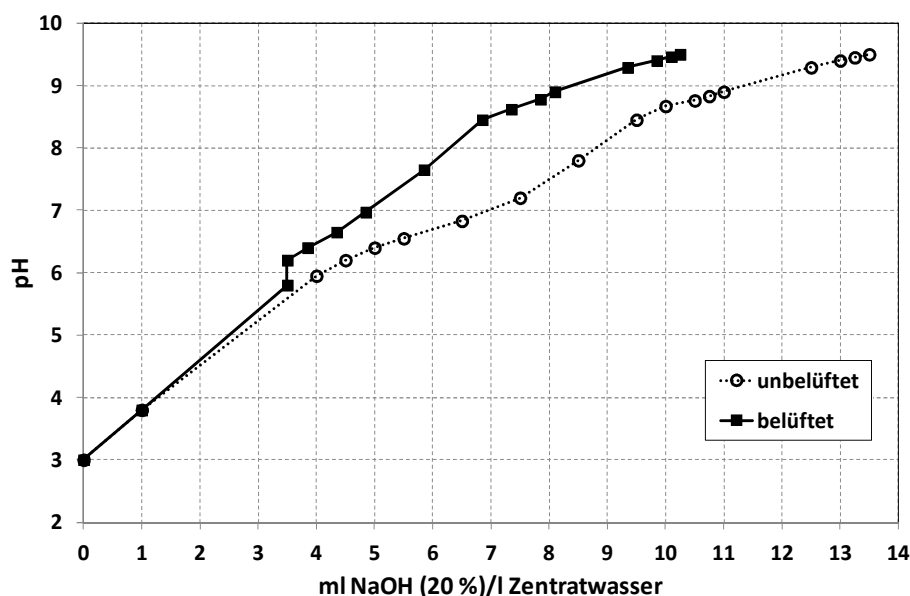


Abb. 5.33: Laugeverbräuche bei belüftetem und unbelüftetem Zentratwasser

Die Auswertung in Abb. 5.33 zeigt, dass die Belüftung des eingesetzten Zentrats eine deutliche Minderung des Laugeverbrauchs erzielte. Wie bereits festgestellt, wird der erforderliche Laugeverbrauch im Zentratwasser durch die Entwässerung des Schlammes um etwa 40 % gesenkt (für eine pH-Wert-Erhöhung von pH 2 auf 9,1, Faulschlamm als Referenz). Nun konnte zudem gezeigt werden, dass durch eine Belüftung des eingesetzten Zentrats etwa weitere 30 % Lauge eingespart werden können (von pH 3 auf 9).

Ob die Kohlendioxidstrippung auch bei nicht angesäuerten Schlämmen zu einer effektiven pH-Wert-Erhöhung eingesetzt werden kann, sollte ein weiterer Strippversuch zei-

gen. Dazu kam das Zentratwasser aus der Faulschlammentwässerung der Kläranlage Oldenburg als Prozesswasser zum Einsatz. In Tab. 5.18 sind die relevanten Inhaltsstoffe des verwendeten Zentratwassers zusammengefasst.

Tab. 5.18: Analyseergebnisse des Zentratwassers aus der KA Oldenburg

| pH | NH ₄ -N [mg/l] | PO ₄ -P [mg/l] | Mg [mg/l] | Ca [mg/l] | Fe [mg/l] |
|-----|------------------------------|------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 7,9 | 897,0 | < 2,0 | 34,8 | 105,0 | 1,36 |

Bei den Versuchen zur Kohlendioxidstrippung sollte zudem überprüft werden, ob durch die induzierte pH-Wert-Verschiebung eine MAP-Fällung bereits effektiv durchgeführt werden kann, ohne dass Lauge zudosiert werden muss. Da allerdings das Zentratwasser aus Oldenburg kaum gelösten Phosphor enthielt, wurde die Phosphorkonzentration in den Ansätzen künstlich aufgestockt. Mithilfe einer Ammoniumphosphatlösung (Konzentration: 10.460 mg PO₄-P/l) wurde die PO₄-P-Konzentration der Zentratwasserproben auf 407,5 mg/l erhöht. Für die Becherglasversuche zur pH-Wert-Erhöhung mittels Kohlendioxidstrippung wurde jeweils ein Liter Zentratwasser verwendet. Um zu überprüfen, ob sich bei der Kohlendioxidstrippung in Bezug auf die zur MAP-Fällung eingesetzten Fällmittel Unterschiede ergeben, wurden die Versuche jeweils unter Verwendung von Magnesiumchlorid bzw. Magnesiumoxid durchgeführt. Dabei wurde den Ansätzen 1,4 g Magnesiumchlorid bzw. 0,6 g Magnesiumoxid zudosiert. Nach einer Reaktionszeit von einer Minute wurden die Ansätze mithilfe eines Membranschlauchs für jeweils 10 Minuten belüftet. Eine Messsonde erfasste während der Versuchsdurchführung den Verlauf des pH-Wertes. Abb. 5.34 zeigt den zeitlichen Verlauf des pH-Wertes während der Versuchsdurchführung.

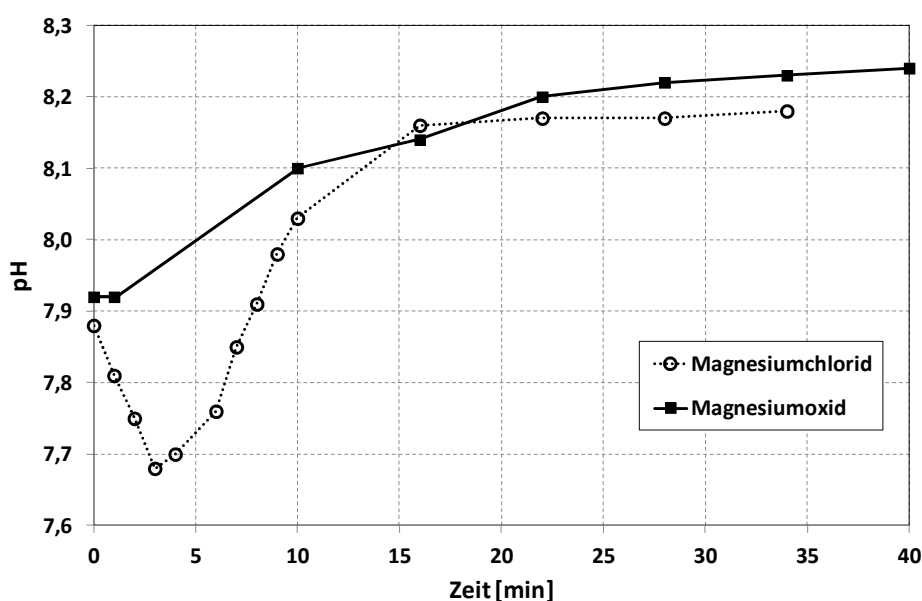


Abb. 5.34: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes in den Ansätzen mit Magnesiumchlorid bzw. Magnesiumoxid während der Versuche zur Kohlendioxidstrippung

Der zeitliche Verlauf des pH-Wertes lässt erkennen, dass nach der Magnesiumchloridzugabe in den ersten drei Minuten zunächst eine pH-Wert-Absenkung stattgefunden hat. Bezüglich einer Veränderung durch die Magnesiumoxidzugabe in dieser Zeit kann keine Aussage getroffen werden, da der zeitliche Abstand zwischen den Messwerten zu hoch war. Durch die zehnminütige Belüftungsphase erhöhte sich der pH-Wert in beiden Ansätzen. Dabei fand eine pH-Wert-Verschiebung von etwa pH 7,9 auf 8,2 statt, welche auf die Ausstrippung von Kohlendioxid zurückzuführen ist. Nach der Belüftungsphase blieben die pH-Werte stabil. Hier nicht dargestellt, erhöhte sich jedoch nach etwa 4 Stunden der pH-Wert in dem Ansatz mit Magnesiumoxid auf pH 8,5. Vermutlich führte die Magnesiumoxidzugabe, wie in Kapitel 5.4.1 bereits erläutert, zu einer pH-Wert-Erhöhung, wobei für den Einsatz lange Reaktionszeiten erforderlich waren. Festgehalten werden kann, dass, unabhängig von dem eingesetzten Fällmittel, die Belüftung des Zentratwassers zu einer Erhöhung des pH-Wertes führte. Die Restkonzentration gelösten Phosphors von $< 10 \text{ mg/l}$, die nach Beendigung des Versuchs ermittelt wurde, belegt, dass der erreichte pH-Wert für eine MAP-Fällung ausreichend war.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass der Laugeverbrauch, der für die Erhöhung des pH-Wertes erforderlich ist, durch eine Belüftung des verwendeten Prozessstroms signifikant gesenkt werden kann. Durch diese Maßnahme können bei Nährstoffrückgewinnungsverfahren Kosten eingespart werden. Allerdings verursacht der Einsatz der Belüftung aufgrund des Energiebedarfs ebenfalls Kosten. Ob die untersuchte Maßnahme bei einer großtechnischen Umsetzung letztendlich zu einer Kostenersparnis führen kann, wird in Kapitel 7 diskutiert.

5.6 Zusammenfassung der Laboruntersuchungen zur Nährstoffrückgewinnung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mehrere labortechnische Versuche durchgeführt, mit dem Ziel der Untersuchung vorhandener Technologien bzw. Entwicklung neuer Verfahrenstechniken zur Nährstoffrücklösung bzw. -rückgewinnung aus Klärschlämmen, welche für die bisher angewandten Nährstoffrecyclingkonzepte als kostenoptimierende Alternativen dienen sollen. Da eigene, zuvor durchgeführte Versuche belegten, dass die saure Extraktion von Klärschlämmen einen hohen Chemikalieneinsatz erfordert, wurden zwei Rücklöseverfahren untersucht, die ohne bzw. mit geringem Chemikalieneinsatz dennoch zu einer effektiven Rücklösung führen sollten.

1. Mikrobielle Eisenreduktion und die damit verbundene Phosphorrücklösung aus Eisenphosphatverbindungen
2. Phosphorrücklösung infolge einer Thermodruckhydrolyse

Die Versuche zur mikrobiellen Eisenreduktion in Überschussschlämmen belegten, dass durch eine anaerob mesophile Inkubation des Schlamms im Vergleich zu einer reinen

Bio-P-Rücklösung deutlich höhere Phosphorrücklösungen erreicht wurden. Dabei gelang es, die erreichbare Rücklösung durch die anaerobe Behandlung um 25 % zu steigern. Der Einsatz externer Kohlenstoffquellen konnte die Rücklösung um weitere 45 % erhöhen. Alle drei untersuchten, externen Kohlenstoffquellen (Saccharose, Ethanol und Essigsäure) erwiesen sich als geeignete Substrate für diesen Prozess. Saccharose scheint jedoch aufgrund der geringeren erforderlichen Einsatzmenge und der kürzeren Behandlungszeit das effizienteste Substrat zu sein. Dagegen konnte eine mögliche Eignung des Primärschlammes als Substrat für eisenreduzierende Bakterien nicht bestätigt werden. Desweiteren wurde festgestellt, dass die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Phosphorrücklösung ausübt und der optimale Temperaturbereich für den Prozess beim Einsatz externer Kohlenstoffquellen zwischen 30 °C und 38 °C liegt. Für einen Betrieb ohne externen Substrateinsatz sollten Temperaturen bis zu 52 °C bevorzugt werden. Wie bereits erwähnt, führt die chemische Extraktion aufgrund des Säureeinsatzes sowie der anschließend erforderlichen Alkalisierung zu hohen Ressourcenverbräuchen und Betriebskosten. Durch eine mikrobielle Phosphatremobilisierung kann auf den Säureeinsatz verzichtet und der Laugeeinsatz deutlich verringert werden. Dies könnte im Rahmen eines Nährstoffrückgewinnungskonzepts zu einer Kosteneinsparung führen.

Versuche zur Phosphorrücklösung mittels Thermodruckhydrolyse zeigten, dass bei einem Überschussschlamm aus einer Anlage mit vermehrter biologischer Phosphorelimination Rücklöseraten von bis zu 40 % erreichbar waren. Lag hingegen der Phosphor überwiegend chemisch gebunden vor, führte die Thermodruckhydrolyse zu keiner nennenswerten Rücklösung. In der Regel wird die Thermodruckhydrolyse auf Kläranlagen aufgrund der zu erwartenden positiven Energiebilanz und der verbesserten Entwässerungseigenschaften des Schlammes installiert. Speziell beim Einsatz dieser Technologie bei Schlämmen mit überwiegend biologisch gebundenem Phosphoranteil kann aufgrund der hohen erreichbaren Phosphorkonzentrationen in der Flüssigphase neben dem Desintegrationszweck auch die Einbindung in ein Nährstoffrecyclingkonzept sinnvoll sein. Falls die Installation einer Thermodruckhydrolyse auf einer Kläranlage bereits als Schlammbehandlungsstufe finanztechnisch abgeschrieben wird, würden im Rahmen eines Nährstoffrückgewinnungskonzepts für die Phosphorrücklösungsstufe anteilig geringere Investitions- und Betriebskosten anfallen. Dies könnte u. U. zu einer wirtschaftlichen Optimierung der Nährstoffrückgewinnung führen.

Desweiteren wurde untersucht, welchen Einfluss eine gezielte anaerobe Durchführung des Ansäuerungsprozesses bei der chemischen Extraktion ausübt. Bei den vier untersuchten Schlämmen wurden durch die Ansäuerung unter Luftausschluss, im Vergleich zu den Parallelansätzen in offenen Bechergläsern, höhere Phosphorrücklösungen beobachtet. Im Mittel konnte bei pH 3 die Phosphorrücklöserate von 58,9 % auf 70,2 % er-

hört werden. Da die erforderliche Säuremenge für eine pH-Wert-Verschiebung auf pH 3 für die einzelnen Ansätze nur geringfügigen Schwankungen unterlag, kann davon ausgegangen werden, dass durch die untersuchte Verfahrenstechnik bei gleichbleibendem Säureeinsatz eine höhere Phosphorausbeute erreicht werden kann.

Laborversuche zur Ausschleusung des Eisens sollten Aufschluss darüber geben, ob die Eisenionen durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid oder Natriumsulfid während der Extraktion im Schlamm fixiert und aus dem Prozessstrom entfernt werden können. Wasserstoffperoxid erwies sich als ungeeignet, da dessen Dosierung neben der Eisenausfällung auch zu einer signifikanten Fällung des Phosphors führte. Natriumsulfid hingegen konnte erfolgreich zur Fixierung der Eisenionen eingesetzt werden. Dieses Erkenntnis wurde als Optimierungsmaßnahme auf die in Kapitel 4 vorgestellte, großtechnische Anlage (Seaborne) übertragen. Die Umsetzung und die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel 6 ausführlich dargestellt.

Ferner wurden Ansätze untersucht, die zur Verringerung der Betriebsmittelkosten bei der Nährstoffrückgewinnung führen können. Zunächst konnte in mehreren Fällungsversuchen belegt werden, dass zwischen der Verwendung des Meerwassers und einer herkömmlichen Magnesiumquelle, wie z. B. Magnesiumoxid, keine reaktionstechnischen Unterschiede bezüglich der Eignung als Fällmittel bestehen. Meerwasser hat dabei den großen Vorteil, dass der Chemikalieneinsatz während der Nährstoffrückgewinnung erheblich verringert werden kann. Zudem ist der Fällmitteleinsatz insgesamt (bezüglich der erforderlichen Magnesiummenge) bei Meerwasser im Vergleich zu Magnesiumoxid geringer. Das Magnesium liegt im Meerwasser bereits in gelöster Form vor und ist daher gut verfügbar. Insbesondere könnte das Meerwasser auf küstennah gelegenen Kläranlagen die Kosten der Nährstoffrückgewinnung signifikant verringern. Die Auswertung der Versuche zur Kohlendioxidstrippung belegten, dass die Belüftung des Zentratwassers zu einer deutlichen Verringerung des Laugeverbrauchs führte. Bei der pH-Wert-Erhöhung von pH 3 auf pH 9 konnten durch die Belüftung des eingesetzten Zentrats ca. 30 % der erforderlichen Laugemenge eingespart werden.

Die Laborversuche zeigten insgesamt, dass sich alle untersuchten Verfahren (mit Ausnahme der Eisenfixierung mittels Wasserstoffperoxidzugabe) zur wirtschaftlichen Optimierung von Nährstoffrückgewinnungsverfahren eignen. Wie hoch der Einfluss der jeweiligen untersuchten Verfahrenstechnik auf die Gesamtkosten eines ganzheitlichen Prozesses ist, wird in Kapitel 7 im Rahmen der Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen aufgeschlüsselt und diskutiert.

6 Großtechnische Umsetzung der Optimierungsmaßnahme

Die technischen Anpassungen, die während des Betriebs der untersuchten, großtechnischen Anlage stattfanden, wurden bereits in Kapitel 4 ausführlich erläutert. Wie beschrieben, konnte die zweite Nährstoffrückgewinnungsstufe der Anlage (Ammoniakstrippung) nicht betrieben werden, da überschüssige Calciumionen, die während der Nährstofffällung nicht ausgefällt werden konnten, in der Stripperkolonne zu unkontrollierten Ausfällungen führten und diese vollständig verblockten. Desweiteren wies das Fällprodukt der Nährstofffällungsstufe einen hohen Eisengehalt auf, welcher die Produktqualität deutlich herabsetzte. Die hohe Eisenkonzentration in dieser Stufe führte zwangsläufig zu einem weiteren, entscheidenden Nachteil, da die Eisenionen während der Nährstofffällung als Konkurrenten zu Calcium- und Magnesiumionen auftraten und ebenfalls mit Phosphor reagierten. Folglich war es nicht möglich, die Calciumionen vollständig auszufällen und im Fällprodukt zu binden.

Als mögliche Optimierungsmaßnahme zur Lösung dieser Probleme wurde eine Verfahrenstechnik in Laborversuchen untersucht (vgl. Kapitel 5.3.3) und schließlich großtechnisch umgesetzt. Dazu wurde unmittelbar nach der Ansäuerung des Schlamms eine simultane Fixierung der Eisenionen durch die Zugabe von Natriumsulfid durchgeführt. Um insgesamt die Phosphorkonzentrationen in den Prozessströmen der Anlage zu erhöhen und somit eine höhere Produktausbeute zu ermöglichen, wurde die Extraktion bei pH-Werten < 5 durchgeführt.

Da die Veränderung der Verfahrenstechnik der großtechnischen Anlage mit Umbaumaßnahmen und Kosten verbunden war, wurde die Prozessumstellung in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wurde bei einem Probetrieb mit möglichst geringer Veränderung der installierten Anlagentechnik überprüft, ob die geplante Maßnahme erfolgversprechend war. Für die pH-Wert-Erhöhung mittels Natronlauge während der sulfidischen Eisenfixierung hätte eine neue Mess- und Regeleinrichtung installiert werden müssen. Eigene Vorversuche (vgl. Kapitel 5.2.2) ergaben jedoch, dass die Natriumsulfidzugabe ebenfalls zu einer signifikanten pH-Wert-Erhöhung führt. Aufgrund dieses Erkenntnis und der fehlenden Dosiereinrichtung für Natronlauge wurde im Probetrieb der pH-Wert durch die überstöchiometrische Dosierung des Natriumsulfids eingestellt. Zudem sollte die überstöchiometrische Natriumsulfiddosierung eine möglichst effiziente Eisenfixierung und somit einen stabilen Betrieb der geplanten Verfahrensweise gewährleisten. Die Strippanlage wurde im Probetrieb nicht in Betrieb genommen. Der anschließende Dauerbetrieb sowie die zugehörige Intensivmessphase sollten nur bei erfolgreicher Durchführung des Probetriebs stattfinden. Während des Dauerbetriebs sollte dann der Chemikalienverbrauch optimiert und die Strippanlage ebenfalls in Betrieb genommen werden. Im Folgenden werden beide Betriebsphasen vorgestellt und zugehörige Ergebnisse ausgewertet.

6.1 Probetrieb zur simultanen Eisenfixierung während der Extraktion

Der Probetrieb wurde an zwei aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt. Insgesamt fand bei 5 Chargen die großtechnische Umsetzung der im Labor untersuchten Optimierungsmaßnahmen statt, wobei eine Charge aus 16 m^3 Faulschlamm bestand (insgesamt wurden auf der Anlage täglich 6 bis 8 Chargen behandelt, im Mittel 110 m^3). Während des Probetriebs wurde der Faulschlamm zunächst mittels Schwefelsäure (96 %) im Extraktionsbehälter auf pH 3,8 angesäuert. Anschließend wurde dem angesäuerten Schlamm bis zum Erreichen des erforderlichen pH-Wertes von pH 5,7 eine 15%ige Natriumsulfidlösung zugegeben (Reaktionszeit $\frac{1}{2} \text{ h}$). Im Mittel wurden bei jeder Charge 120 Liter Natriumsulfid zudosiert (auf 16 m^3 Faulschlamm). Die anschließende Magnesiumzugabe in der NRS1-Stufe wurde aufgrund der zu erwartenden höheren Menge gelösten Phosphors von ursprünglich einem Liter Magnesiumhydroxid (50 %) pro 16 m^3 Prozessstrom auf zwei Liter Magnesiumhydroxid (50 %) pro 16 m^3 für den Probetrieb erhöht. Danach wurde der pH-Wert in einem weiteren Behälter mittels Natronlauge (50 %) auf pH 8,9 eingestellt und somit die Nährstofffällung abgeschlossen.

In Abb. 6.1 ist die Verfahrensweise der Seaborne-Anlage schematisch dargestellt, die für den Probetrieb modifiziert wurde (vgl. die ursprünglich geplante Verfahrensweise der Seaborne-Anlage in Abb. 4.2).

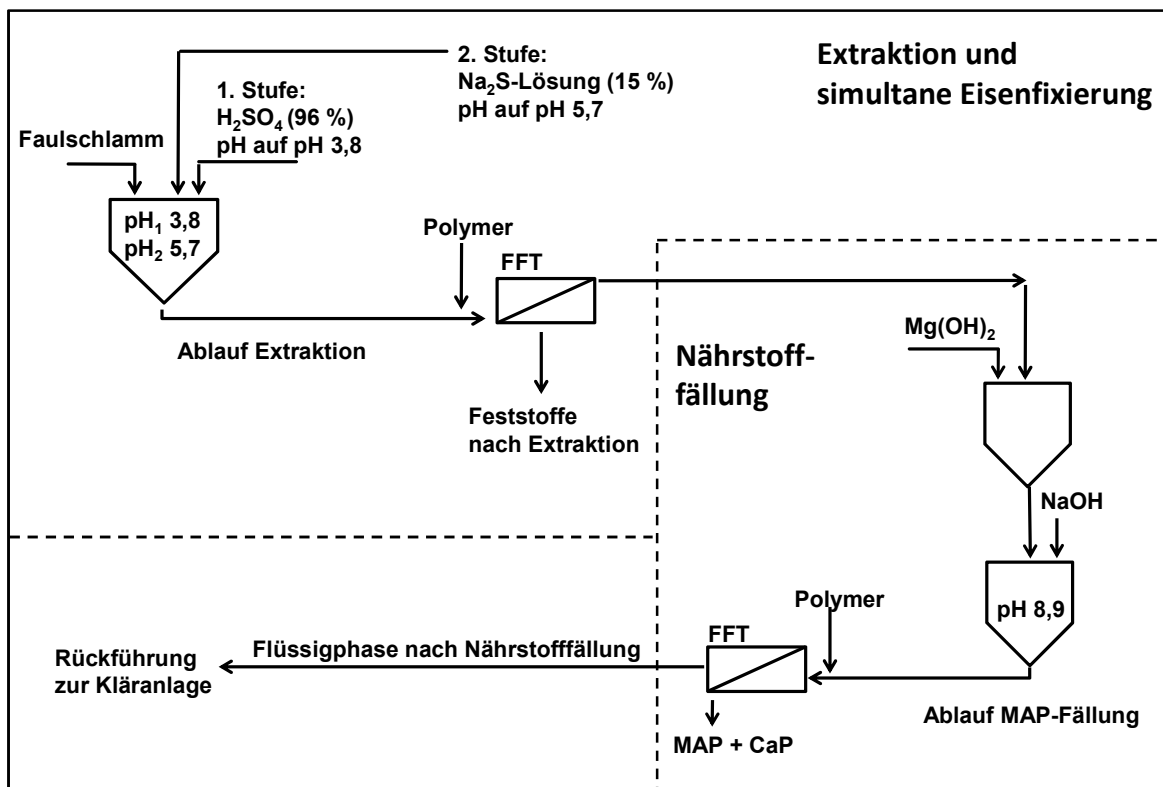


Abb. 6.1: Modifizierte Verfahrensweise zur Durchführung des Probetriebs

Eine eingebaute pH-Sonde regulierte auf der Anlage online die Zugabe von Schwefel-

säure und beendete nach Erreichen des eingestellten pH-Wertes automatisch die Zufuhr. Wie in Kapitel 4 bereits erläutert, kam es vor dem Probebetrieb vermehrt vor, dass die Schwefelsäuredosierung durch schlechte Durchmischung oder Kurzschlussströmungen nicht optimal durchgeführt wurde. Da der pH-Wert, wie bei vielen chemischen Vorgängen und Verfahren, von entscheidender Bedeutung ist, wurde bei dem Probebetrieb angestrebt, die Einstellung dieses Parameters mit möglichst hoher Genauigkeit durchzuführen. Die stark schwankenden End-pH-Werte dieser Stufe und die dementsprechenden Schwankungen der Phosphorkonzentrationen während des Anlagenbetriebs wurden ebenfalls in Kapitel 4 erläutert. Daher wurde im Probebetrieb eine 2-Stufen-Ansäuerung durchgeführt. Diese bewirkte zunächst eine Ansäuerung auf pH 5 und nach einem 15minütigen Rührbetrieb eine weitere Absenkung des pH-Wertes auf pH 3,8. Insgesamt betrug die Reaktionszeit für die Schwefelsäure im Mittel 1 Stunde. Die zusätzliche Reaktionszeit und die zweistufige Einstellung sorgten für einen stabileren pH-Wert in der Extraktionsstufe. Die online eingestellten und die in den entnommenen Proben ermittelten pH-Werte zeigten keine signifikanten Unterschiede.

Die Dosierung des Natriumsulfids fand während des Probebetriebs stark überstöchiometrisch statt. Der im Mittel verzeichnete Verbrauch entsprach ca. der 3,8 fachen Menge der in Laborversuchen ermittelten, für die Eisenfällung erforderlichen Natriumsulfidmenge. Die Einstellung des pH-Wertes sollte aus wirtschaftlichen Gründen über eine Zugabe von Natronlauge (oder Soda) erfolgen. Da jedoch zum Zeitpunkt des Versuchs für diese Maßnahme an dem Extraktionsbehälter keine weitere Anschlussstelle vorhanden war, wurde die basisch reagierende Natriumsulfidlösung überstöchiometrisch zudosiert (genauere Angaben zur Abhängigkeit des pH-Wertes von der Natriumsulfidzugabe finden sich in Kapitel 5.2.2.2).

Zur Überprüfung der Einflüsse der umgesetzten Maßnahmen wurden aus dem Extraktionsbehälter jeweils vor und nach der Ansäuerung sowie nach der Natriumsulfidzugabe Proben entnommen und analysiert. Außerdem wurden die Abläufe der beiden Dekanter der Extraktionsstufe und der Nährstofffällung beprobt und untersucht. Aus den ermittelten Konzentrationen wurden Frachten bestimmt (Mittelwerte), welche zur Massenbilanzierung für eine Charge von 16 m³ Faulschlamm eingesetzt wurden (Abb. 6.2). Die angegebenen Feststofffrachten wurden anhand der gelösten Konzentrationen kalkulatorisch bestimmt.

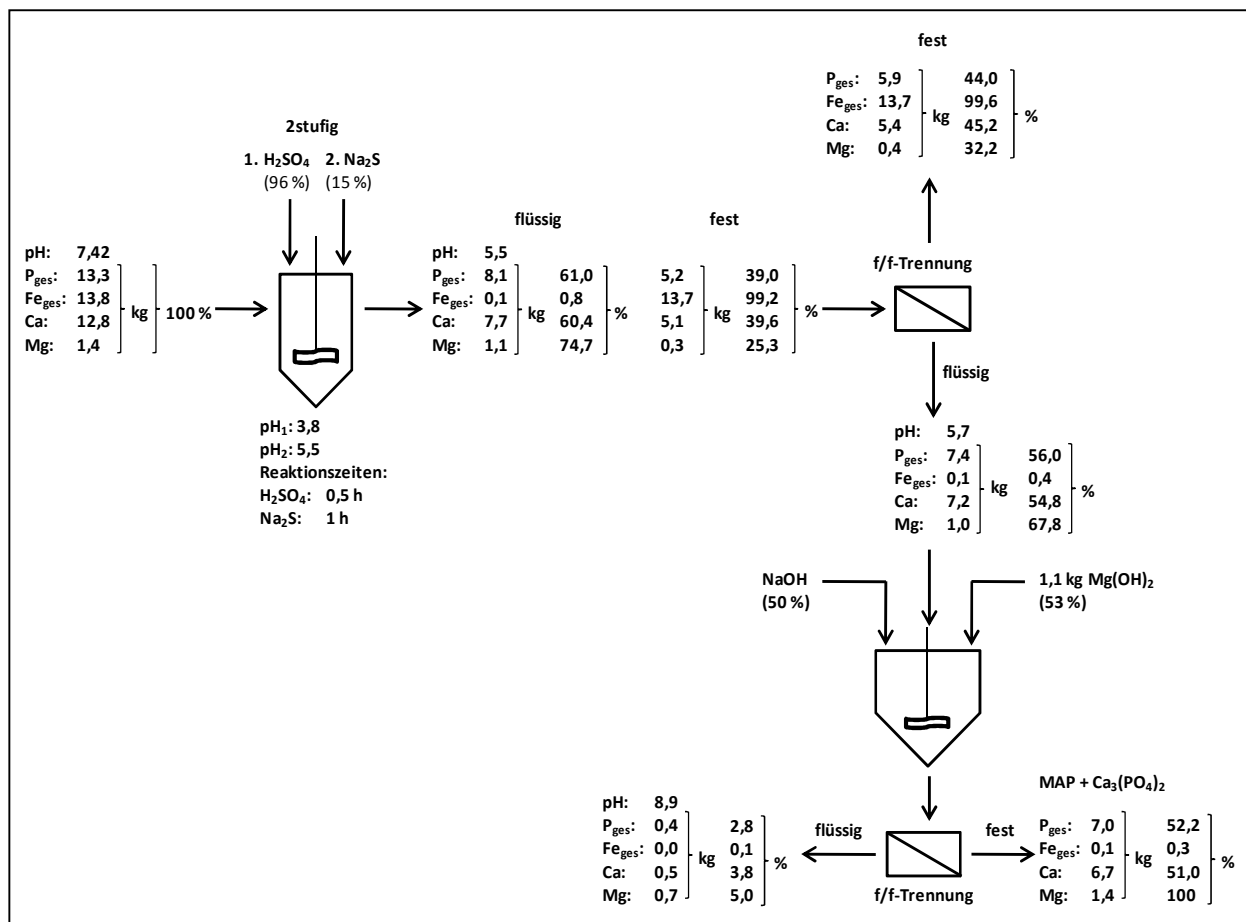


Abb. 6.2: Ermittelte Massenbilanzen des großtechnischen Probetriebs

Wie erwartet, wurde während des Probetriebs durch die Faulschlammansäuerung auf einen niedrigeren pH-Wert der gelöste Phosphoranteil im Prozessstrom deutlich erhöht. Im Mittel wurde eine 61%ige Phosphorrücklösung erreicht. Etwa 5 % des in Lösung gebrachten Phosphors wurden anschließend während der Fest/Flüssig-Trennung aus dem Prozess ausgeschleust, da sich ein Teil des gelösten Phosphors im Flüssiganteil der getrennten Feststoffe befand. Ein weiterer geringer Anteil fiel vermutlich aufgrund lokaler pH-Erhöhungen während der Fest/Flüssig-Trennung mit gelösten Calcium- bzw. Magnesiumionen aus. Diese verfahrensbedingten, geringfügigen Verluste waren nicht zu vermeiden. Die erreichte, erhöhte Phosphorkonzentration im Prozessstrom führte dazu, dass Calciumionen zusätzlich zu Magnesium überwiegend während der Nährstofffällung ausgefällt werden konnten. 93 % des während der Extraktion gelösten Calciums konnte schließlich ausgefällt und zurückgewonnen werden. Die Calciumkonzentrationen, die sich jeweils bei verschiedenen Chargen im Ablauf der NRS1-Stufe ergaben, lagen zwischen 32,3 und 39,8 mg/l und somit deutlich unter den im Normalbetrieb verzeichneten Konzentrationen. Die Magnesiumkonzentration fiel mit im Mittel 5 mg/l trotz der Verdopplung der Zugabemenge Magnesiumhydroxids sehr gering aus. Beide Konzentrationsbereiche können hinsichtlich eines Einflusses auf einen eventuellen Stripperbetrieb vernachlässigt werden.

Analyseergebnisse belegen, dass die Natriumsulfidzugabe nach der Ansäuerung des Faulschlammes zu einer fast vollständigen Eisenfällung führte. Durch seine Eliminierung stellte Eisen keine Konkurrenz mehr zu den Calcium- und Magnesiumionen dar. Die Entfernung der Eisenionen in Verbindung mit der erhöhten Phosphorkonzentration führte zu höheren Fällungsraten für MAP sowie Calciumphosphat. Bei einem Extraktions-pH-Wert von 3,8 und durch eine simultane Eisensulfidfällung bei pH 5,7 konnten insgesamt ca. 52,2 % des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors zurückgewonnen und über 99 % des Eisens aus dem Prozessstrom entfernt werden. Da in dieser Stufe die Fällung des Phosphors nahezu vollständig abgeschlossen war, war der Verlust während der Fest/Flüssig-Trennung mit 2,8 % im Vergleich zur ersten Entwässerung geringer. Neben Phosphor wurden auch signifikante Calciummengen aus dem Faulschlamm zurückgewonnen, die sich auf 51 % der anfänglich im Klärschlamm enthaltenen Gesamtmenge beziffern lassen.

Durch die Eisenentfernung ließ sich vermutlich ein eisenfreies Fällprodukt produzieren, welches mutmaßlich eine wesentlich höhere Pflanzenverfügbarkeit aufwies. Der Eisenanteil im Fällprodukt wurde beim anschließenden Dauerbetrieb näher untersucht und wird im Folgenden (Kapitel 6.2) erläutert. Dadurch, dass die sulfidische Fällung, welche zuvor in einer separaten Stufe durchgeführt wurde, in die Extraktion umgelagert wurde, wurden zudem die entstandenen Sulfidverbindungen effektiv durch die Zentrifuge der Extraktionsstufe aus dem Prozessstrom abgetrennt. Wie bereits in Kapitel 4 erläutert, war der installierte Fließbandfilter für die Fest/Flüssig-Trennung der Metallsulfide nicht geeignet. Während der Versuchsreihe konnte augenscheinlich keine Verschlechterung der Abscheideleistung der beiden Zentrifugen festgestellt werden. Der niedrigere pH-Wert und die sulfidische Eisenfällung schienen keinen negativen Einfluss auf die Entwässerbarkeit der anfallenden Feststoffe zu haben. Durch den Einsatz der Zentrifuge wurde nach der Extraktion im Mittel ein Trockenrückstandgehalt von 24,2 % erreicht, welcher nicht signifikant von dem im Normalbetrieb erreichten Entwässerungsgrad abwich (23,6 %). Zusammenfassend wurde durch die Versuchsreihe belegt, dass die simultane Eisenfällung in der Extraktionsstufe großtechnisch ebenfalls ohne Probleme umgesetzt werden konnte.

6.2 Dauerbetrieb und Intensivmessphase der modifizierten Verfahrenstechnik

Im Folgenden wird zunächst die modifizierte Verfahrensweise, die für den Dauerbetrieb der Seaborne-Anlage umgesetzt wurde, beschrieben und anschließend werden die Ergebnisse einer dreiwöchigen Intensivmessphase präsentiert.

6.2.1 Modifizierte Verfahrensweise

Die im Labormaßstab entwickelten und im großtechnischen Probetrieb erfolgreich getesteten Maßnahmen zur Nährstoffrückgewinnung aus Faulschlamm wurden für einen Dauerbetrieb auf die Seaborne-Anlage übertragen. Dazu mussten an der bestehenden Anlagentechnik einige Modifizierungen durchgeführt werden. Wie bereits erläutert wurde im Probetrieb die pH-Wert-Einstellung, die für die Eisenfixierung erforderlich ist, durch die überstöchiometrische Dosierung des Natriumsulfids erreicht (siehe Kapitel 6). Im Dauerbetrieb wurde der Natriumsulfidverbrauch an die Eisenkonzentration im Schlamm angepasst und die pH-Wert-Erhöhung mittels Natronlauge durchgeführt, da diese im Vergleich zu Natriumsulfid deutlich kostengünstiger ist. Desweiteren war die installierte Mess- und Regeltechnik der einzelnen zur Verfügung stehenden Behälter auf der Anlage für die gleichzeitige Umsetzung der Extraktion und Natriumsulfiddosierung sowie der anschließenden pH-Wert-Anpassung im selben Behälter nicht geeignet. Daher wurden diese Prozesse auf zwei Behälter verteilt. So fand im ersten Behälter eine Ansäuerung auf pH 3,8 statt und in einem weiteren Behälter die Natriumsulfiddosierung sowie die anschließende pH-Wert-Anhebung auf pH 5,7. Nach der Extraktion und der simultanen, sulfidischen Eisenfällung wurden die Feststoffe in der Zentrifuge abgetrennt und die Flüssigphase in den ersten Behälter der Nährstofffällung geleitet. In diesem Behälter fand zunächst die Magnesiumhydroxiddosierung statt (150 ml Magnesiumhydroxid (50 %)/m³ Faulschlamm). In einem zweiten Behälter wurde der pH-Wert mittels Natronlauge (50 %) auf pH 9,0 erhöht und somit die Nährstofffällung abgeschlossen. Nach erneuter Fest/Flüssig-Trennung wurde die Flüssigphase zu einer Strippkolonne weitergeleitet, in der eine Ammoniakstrippung bei pH 10 stattfand.

Die Anlage konnte mit der beschriebenen Verfahrensweise mehrere Wochen stabil betrieben werden. Im Rahmen eines durchgeführten Intensivmessprogramms wurde die Anlage in dieser Zeit insgesamt an 9 Betriebstagen durch Beprobung sowohl der festen als auch der flüssigen Stoffströme näher untersucht. Um bezüglich der Effizienz der umgesetzten Maßnahmen zu belastbaren Auswertungen zu gelangen, wurden für den Dauerbetrieb Stoffstrombilanzierungen erstellt, die im folgenden Kapitel präsentiert werden. Sämtliche entnommene Proben wurden mittels ICP-Analyse auf Nährstoffe, Metalle und Schwermetalle untersucht. Organische Kohlenstoffverbindungen wurden mithilfe eines TOC-Analysers quantifiziert. Die folgenden Ergebnisse sind Mittelwerte aus neun Messungen. Eine Übersicht zu der umgesetzten Verfahrensweise sowie den untersuchten Stoffströmen und zugehörigen Probeentnahmestellen gibt Abb. 6.3.

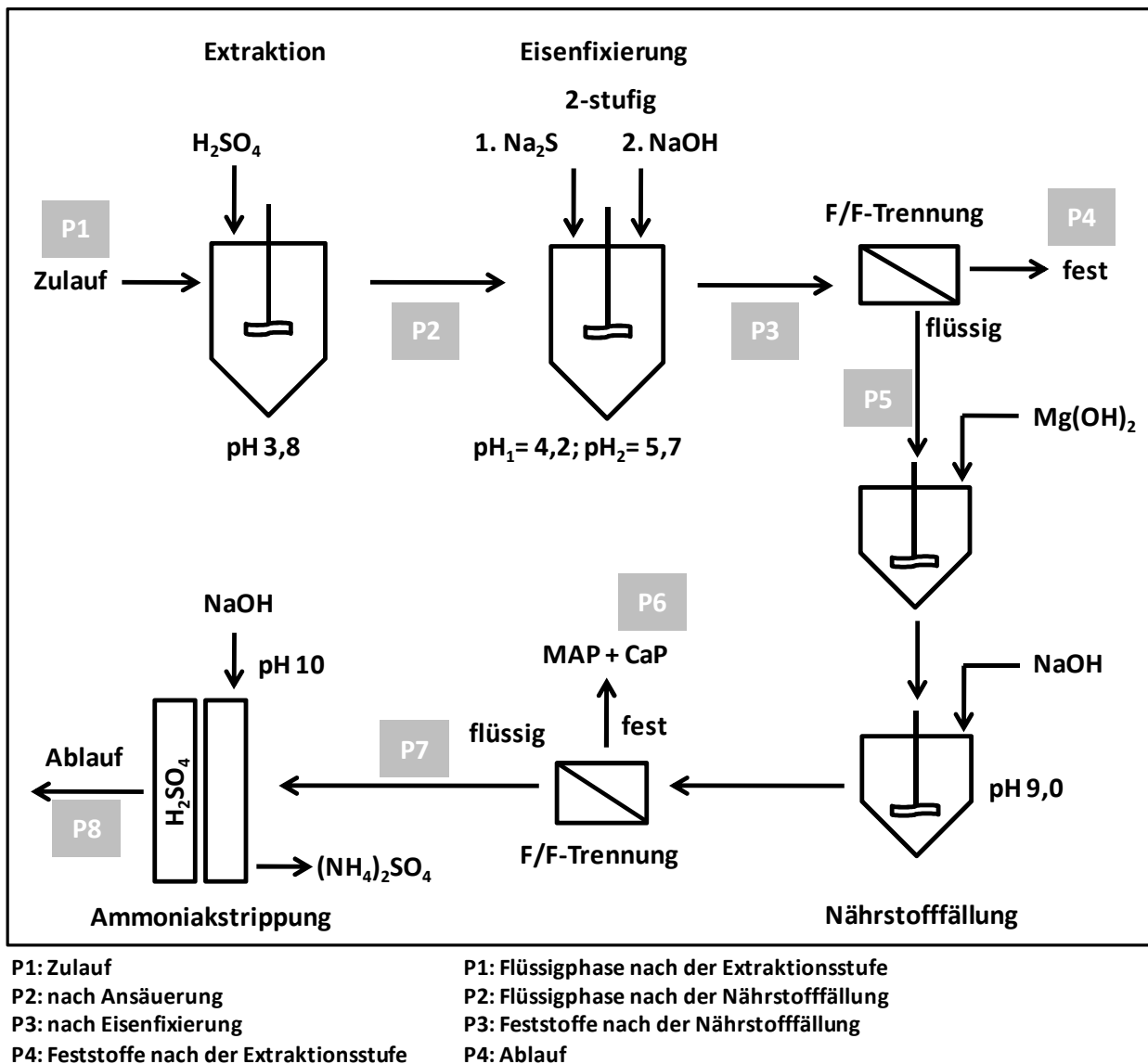


Abb. 6.3: Umgesetzte Verfahrensweise und zugehörige Probeentnahmestellen für die Intensivmessphase

6.2.2 Ergebnisse der Intensivmessphase

Im Folgenden werden zunächst die in der Intensivmessphase ermittelten Faulschlammeigenschaften und Chemikalienverbräuche sowie die pH-Werte, die in den einzelnen Stufen der Anlage erreicht wurden, vorgestellt. Anschließend werden die in den einzelnen Anlagenstufen aufgezeichneten Stoffstromkonzentrationen und schließlich die für das Gesamtverfahren ermittelten Stoffstrombilanzen dargestellt.

6.2.2.1 Betriebsparameter und Chemikalienverbräuche

Die anfängliche Extraktion des Faulschlammes sollte planungsgemäß bei einem pH-Wert von 3,8 durchgeführt werden. Die tatsächlich gemessenen pH-Werte wichen jedoch von diesem Wert leicht ab und unterlagen Schwankungen, so dass die Ansäuerung des

Schlamms zwischen pH 4,1 und 4,9 stattgefunden hat. Die tägliche Schlammzufuhr unterlag ebenfalls einer gewissen Schwankung (76 bis 127 m³/d) und betrug im Mittel 107 m³/d. Der vorgesehene pH-Wert für die sulfidische Eisenfällung lag bei pH 5,7, wobei auch dieser im Betrieb nicht immer präzise eingehalten werden konnte, so dass Werte zwischen pH 4,9 und 6,1 detektiert wurden (Mittelwert pH 5,7). Dagegen konnte die Nährstofffällung zwar leicht über dem Planwert, jedoch sehr konstant bei pH 9,3 umgesetzt werden. Die anschließende Ammoniakstrippung fand bei pH 9,7 statt. Abb. 6.4 fasst die während der Messphase ermittelten Chemikalienverbräuche und die jeweils in den einzelnen Stufen erreichten pH-Werte zusammen.

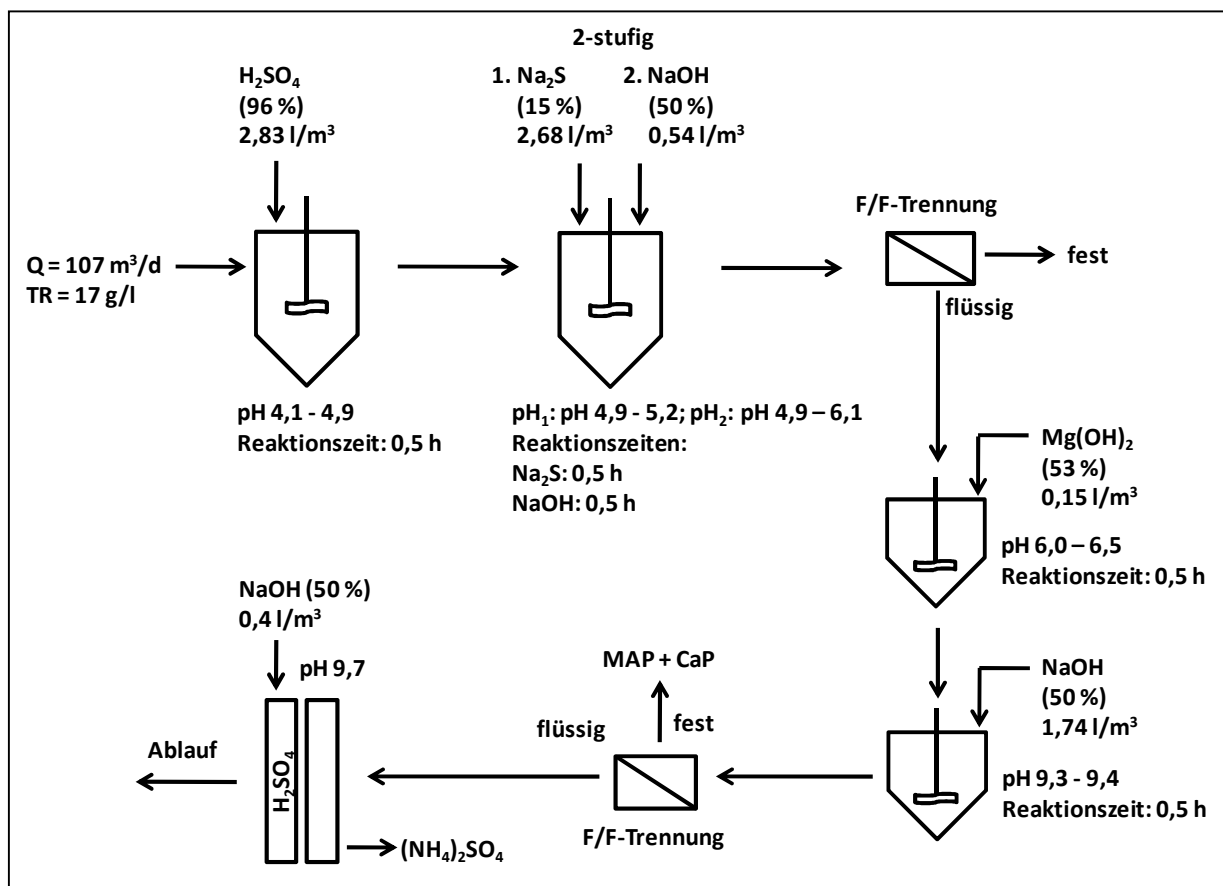


Abb. 6.4: Schema der Verfahrensweise für den großtechnischen Dauerbetrieb

Tab. 6.1 und Tab. 6.2 fassen die Inhaltstoffe des während der Messphase verwendeten Faulschlamm zusammen. Zu erkennen ist, dass im Zulauf der Anlage sämtliche Schwermetalle sowie Calcium, Magnesium, Eisen und Aluminium überwiegend in den Feststoffen gebunden vorlagen. Natrium und Kalium waren hingegen vollständig in der gelösten Phase anzutreffen. Stickstoff lag zu 42 % und Phosphor zu 14 % in der gelösten Phase vor. Diese Anfangskonzentrationen bildeten bei den Untersuchungen die Basis zur Bestimmung des Einflusses der jeweiligen Anlagenstufe auf den Übergang der Ionen von der festen in die gelöste Phase. Sämtliche Prozentangaben im Folgenden beziehen sich auf die Gesamtmenge des jeweiligen Elements im Faulschlamm.

Tab. 6.1: Gelöste und Gesamtkonzentrationen an Nährstoffen, Metallen und organischen Kohlenstoffverbindungen im verwendeten Faulschlamm

| | TOC | N | P | Mg | Ca | K | Na | Fe | Al |
|---------------|---------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Gesamt | 5.380,6 | 1687,6 | 732,2 | 157,5 | 679,4 | 203,5 | 526,9 | 612,6 | 156,0 |
| Gelöst | 155,5 | 710,2 | 106,2 | 17,4 | 53,3 | 196,6 | 518,6 | 0,9 | 0,2 |

Tab. 6.2: Gelöste und Gesamtkonzentrationen an Schwermetallen im verwendeten Faulschlamm

| | Cd | Cr | Co | Ni | Pb | Hg | Mn | Cu | Zn |
|---------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|---------|---------|----------|
| | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l |
| Gesamt | 13,6 | 561,7 | 84,2 | 441,7 | 533,7 | 13,5 | 4.335,2 | 8.303,5 | 15.739,9 |
| Gelöst | < 0,4 | 4,9 | 7,0 | 19,1 | 14,9 | < 0,2 | 0,01 | 79,3 | 174,6 |

6.2.2.2 Bewertung der Verfahrensweise

Im Folgenden wird auf die einzelnen Stufen der untersuchten Anlage näher eingegangen und anschließend eine zusammenfassende Auswertung der gesamten Anlage vorgenommen. Dabei wird neben einer Gegenüberstellung der Anlagenstufen auch eine Bilanzierung der untersuchten Schlamminhaltsstoffe auf Basis der Tagesfrachten vorgestellt.

6.2.2.2.1 Extraktion

Die jeweils vor und nach der Extraktion des Faulschlammes in gelöster Phase ermittelten Nährstoff- und Metallkonzentrationen sind in Abb. 6.5 zugehörigen Gesamtkonzentrationen im Faulschlamm gegenübergestellt. Zu erkennen ist, dass durch die Ansäuerung des Faulschlammes insbesondere die gelösten Phosphor-, Calcium-, Magnesium- und Eisenkonzentrationen deutlich erhöht wurden. Bei Stickstoff wurde mit ca. 3 % eine nur sehr geringe Erhöhung der gelösten Konzentration erzielt. Für Aluminium war im herrschenden pH-Wert-Milieu (pH 4,1 bis 4,9) keine signifikante Rücklösung zu beobachten. Da Natrium und Kalium bereits vor der Extraktion vollständig in gelöster Form vorlagen, war bei diesen Stoffen keine Veränderung der gelösten Konzentration zu erwarten, was in den Analysen bestätigt wurde. Die nur sehr geringen Unterschiede zwischen den Analyseergebnissen der Proben, hinsichtlich dieser beiden Stoffe, weisen auf eine hohe Messgenauigkeit hin. Insgesamt decken sich die erzielten Rücklöseraten mit den Ergebnissen aus Laborversuchen, die in Kapitel 5.3 vorgestellt wurden.

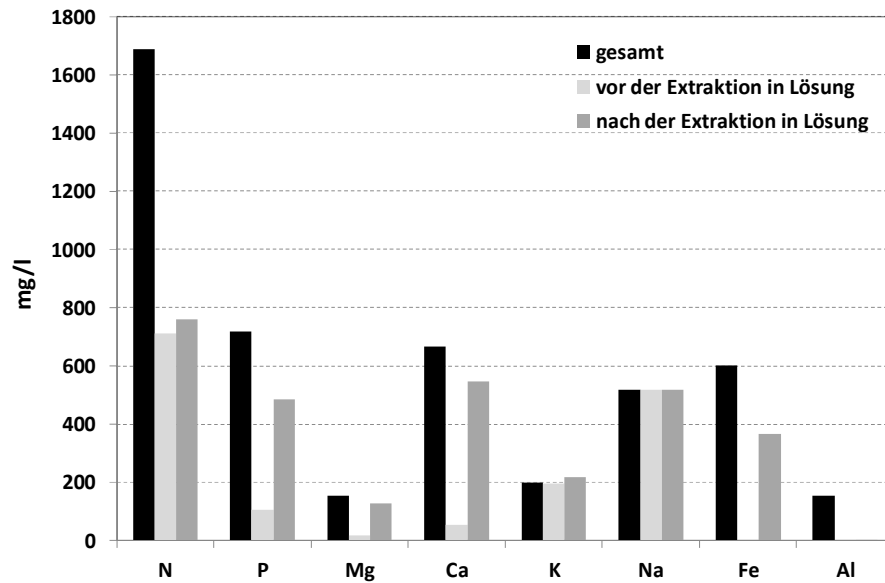


Abb. 6.5: Gelöste Nährstoff- und Metallkonzentrationen nach der Extraktionsstufe im Vergleich zu den Gesamtkonzentrationen

Das im Labor beobachtete Rücklöseverhalten der Schwermetalle konnte ebenfalls großtechnisch bestätigt werden, wie die in Abb. 6.6 dargestellten Ergebnisse belegen. Beim Vergleich der gelösten Konzentrationen vor und nach der sauren Extraktion ist zu erkennen, dass nennenswerte Konzentrationserhöhungen lediglich bei Zink und Nickel erreicht wurden. Zwar wurde bei anderen Schwermetallen wie Chrom, Blei und Kupfer auch eine Erhöhung der gelösten Konzentration beobachtet, doch fielen die insgesamt rückgelösten Mengen im Vergleich zu deren Gesamtkonzentration sehr gering aus. Bei Quecksilber, Mangan und Cadmium wurde keine Rücklösung beobachtet. Die maximalen Rücklöseraten wurden mit 24 % bei Nickel und 17 % bei Kobalt erreicht. Für die anderen genannten Schwermetalle lagen die Rücklöseraten unter 4 %.

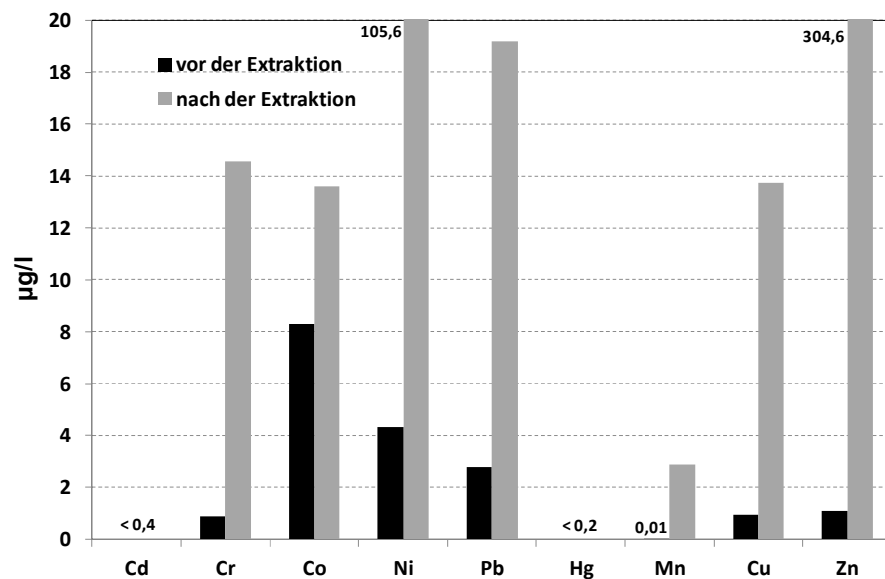


Abb. 6.6: Gelöste Schwermetallkonzentrationen vor und nach der sauren Extraktion

6.2.2.2 Eisenfixierung

Bei der sulfidischen Fixierung des Eisens war der pH-Wert von entscheidender Bedeutung für den Prozess. Wie bereits in Kapitel 5.3.3 erläutert, sollte der pH-Wert für eine effektive Eisen-Fällung in einem Bereich von pH 5,5 bis 5,8 eingestellt werden. Höhere pH-Werte haben zur Folge, dass signifikante Phosphormengen zusammen mit Eisen und teilweise mit Calcium erneut ausgefällt werden. Somit tritt ein Verlust gelöster Phosphorionen auf, was für den Gesamtprozess einen entscheidenden Nachteil darstellt. Die während des Betriebs der großtechnischen Anlage aufgezeichneten Daten zeigen, dass der geplante pH-Wert in der Stufe der Eisenfixierung, ähnlich wie in der Extraktion, nicht durchgängig eingehalten werden konnte. In Tab. 6.3 sind die an 9 Messtagen ermittelten pH-Werte und die jeweils vor und nach der sulfidischen Eisenfixierung analysierten gelösten Phosphatkonzentrationen zusammengefasst.

Tab. 6.3: Phosphatkonzentrationen und pH-Werte vor bzw. nach der Eisenfixierung

| pH | PO ₄ -P gelöst [mg/l] vor Eisenfällung | PO ₄ -P gelöst [mg/l] nach Eisenfällung | PO ₄ -P gelöst [%] nach Eisenfällung |
|-----------------------------|--|---|--|
| 5,87 | 502 | 366 | 52 |
| 5,72 | 427 | 394 | 56 |
| 5,78 | 452 | 402 | 55 |
| 5,74 | 528 | 436 | 55 |
| 5,96 | 469 | 356 | 48 |
| 4,94 | 480 | 473 | 62 |
| 6,13 | 494 | 356 | 47 |
| 6,07 | 508 | 357 | 48 |
| 5,46 | 499 | 468 | 69 |
| Mittelwert für pH 5,5 – 5,8 | | | 59 % |
| Mittelwert für pH 5,9 – 6,1 | | | 49 % |

Die Auswertung der Daten zeigt, dass im Vergleich zu pH-Werten zwischen pH 5,9 und pH 6,1 im pH-Wert-Bereich von pH 5,5 bis 5,8 im Mittel eine 10 % höhere gelöste Phosphorkonzentration erreicht wurde. Da die Anlagenbeprobung stichprobenartig und die Bilanzierung der Stoffströme über Mittelwerte erfolgte, kann der pH-Wert-Verlauf einer einzelnen Charge im Nachhinein nicht nachvollzogen werden. Daher kann nicht gesondert ausgewertet werden, welchen Einfluss der in dieser Stufe erreichte oder nicht erreichte pH-Wert einer Charge während des Durchlaufens weiterer Stufen ausübt. Deshalb werden die Auswertungen im Folgenden weiterhin auf Basis der Mittelwerte fortgeführt. Die tabellarische Gegenüberstellung der einzelnen pH-Werte und der zugehörigen Phosphorkonzentrationen soll jedoch verdeutlichen, dass die erreichte Phosphorrücklöserate in dieser Stufe durch eine präzisere pH-Wert-Einstellung weiter opti-

miert werden kann. Demzufolge könnte die Phosphorrückgewinnung im Verlauf des gesamten Prozesses ebenfalls weiter erhöht werden. In Abb. 6.7 und Abb. 6.8 sind die Nährstoff-, Metall- und Schwermetallkonzentrationen, die in dieser Stufe nach der Eisenfixierung bzw. nach der anschließenden Fest/Flüssig-Trennung in der gelösten Phase ermittelt wurden, im Vergleich zu den während der Extraktion erreichten Konzentrationen dargestellt.

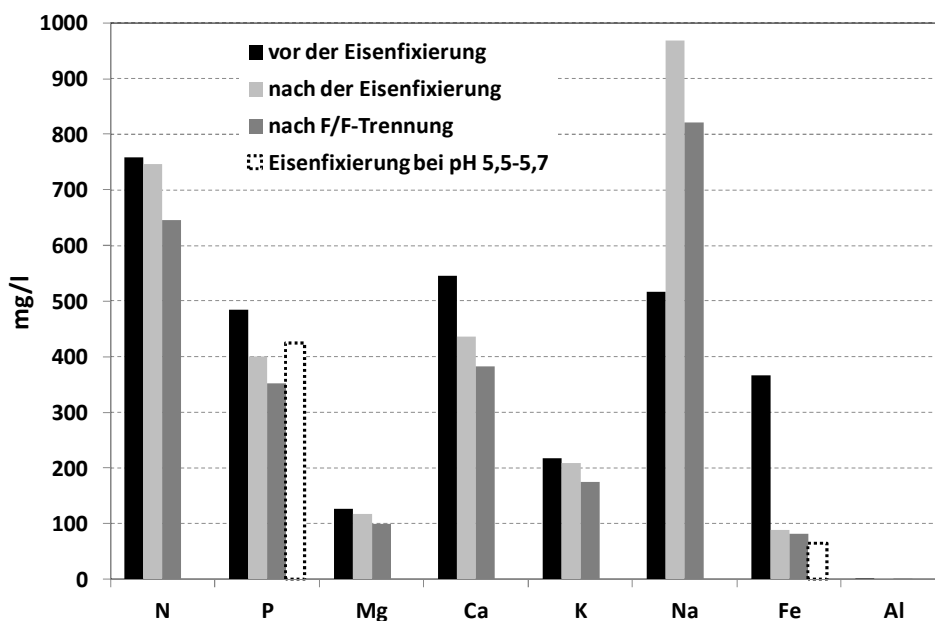


Abb. 6.7: Gelöste Nährstoff- und Metallkonzentrationen vor und nach der Eisenfixierung sowie nach der Fest/Flüssig-Trennung

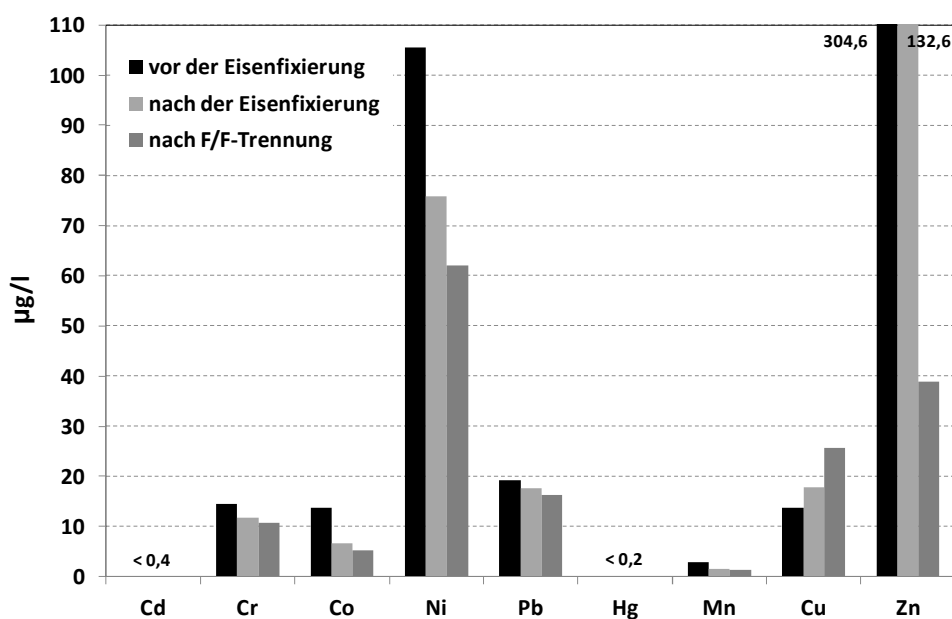


Abb. 6.8: Gelöste Schwermetallkonzentrationen vor und nach der Eisenfixierung sowie nach der Fest/Flüssig-Trennung

Wie in Abb. 6.7 zu erkennen, gelang es im Mittel 85 % des im Faulschlamm befindlichen Eisens durch eine sulfidische Fällung zu fixieren und zusammen mit den Feststoffen aus dem Prozess auszuschleusen, während die Nährstoffe überwiegend in der gelösten Phase verblieben. Bei Phosphor, Calcium, Magnesium und Kalium wurde während der Eisenfixierung eine Verringerung der gelösten Konzentrationen beobachtet. Wie bereits erwähnt wird vermutet, dass die teilweise Überschreitung des Ziel-pH-Werts in dieser Stufe für die unkontrollierten Ausfällungen verantwortlich ist. Da Aluminium, Cadmium und Quecksilber während der Extraktion kaum rückgelöst wurden, waren diese wie erwartet auch nach der Eisenfixierung in der gelösten Phase nicht detektierbar. Die übrigen Schwermetalle, insbesondere Zink und Nickel, wurden durch die Sulfidzugabe zum Teil gebunden und aus der Flüssigphase abgetrennt. So konnten ca. 60 % des gelösten Zinks und 30 % des gelösten Nickels während der Eisenfixierung ausgefällt werden. In dieser Stufe wurde lediglich bei Kupfer ein Anstieg der gelösten Konzentration beobachtet, welcher nicht erklärt werden kann. Vermutlich führt die Ansäuerung des Faulschlammes zur Lösung des Kupfers aus den eingesetzten Behältern, Rohren und eventuell der Zentrifuge. Da es sich jedoch hier um einen Anstieg von ca. 10 bis 15 µg/l handelt, kann die Erhöhung der Kupferkonzentration im Rahmen des Nährstoffrückgewinnungsprozesses vernachlässigt werden. Für die eingesetzte Anlagentechnik wären weitergehende Untersuchungen bezüglich der Kupferlösung aus Aggregaten jedoch sinnvoll. Die Abb. 6.7 und Abb. 6.8 lassen zudem erkennen, dass bei fast allen analysierten Elementen (außer bei Kupfer) während der Entwässerung eine Verringerung der gelösten Konzentrationen zu verzeichnen war. Diese Verringerung ist durch den Wassereintrag zu erklären, der sich durch den Einsatz des Flockungshilfsmittels ergab. Die Auswertung der Konzentrationsunterschiede zeigte, dass für alle Stoffe (mit Ausnahme von Zink) jeweils Verringerungen zwischen 13 und 17 % stattgefunden haben. Der Wasserverbrauch dieser Stufe lag während der Intensivmessphase im Mittel bei 16,9 m³/d. Somit ergab sich bei einem mittleren Schlammeinsatz von 106,9 m³/d im Mittel eine 15,8%ige Verdünnung des Prozessstroms, welche durch das während der Entwässerung eingetragene Wasser hervorgerufen wurde. Diese Verdünnung war offensichtlich für die Verringerung der gelösten Konzentrationen verantwortlich. Da diese Verdünnung bei den Massenbilanzierungen, die in Kapitel 6.2.2.2.4 zu finden sind, Berücksichtigung fand, wird darauf an dieser Stelle nicht weiter eingegangen.

6.2.2.2.3 Nährstofffällung und Ammoniakstrippung

Ziel der beiden Stufen zur Nährstoffrückgewinnung war es, die gelösten Phosphor- und Stickstoffionen aus dem Prozessstrom zu trennen und in landwirtschaftlich verwertbaren Produkten zu binden. Wie in Abb. 6.9 zu erkennen, konnte dieses Ziel weitestgehend erreicht werden. Während der Nährstofffällung gelang es durch die Magnesiumzugabe, 93 % des in der Extraktionsstufe gelösten Phosphors und 12 % des Stickstoffs

zurückzugewinnen. Die anschließende Ammoniakstrippung und die zugehörige saure Wäsche hatten zur Folge, dass 87 % des restlichen Stickstoffs aus der gelösten Phase in Diammoniumsulfat überführt werden konnten.

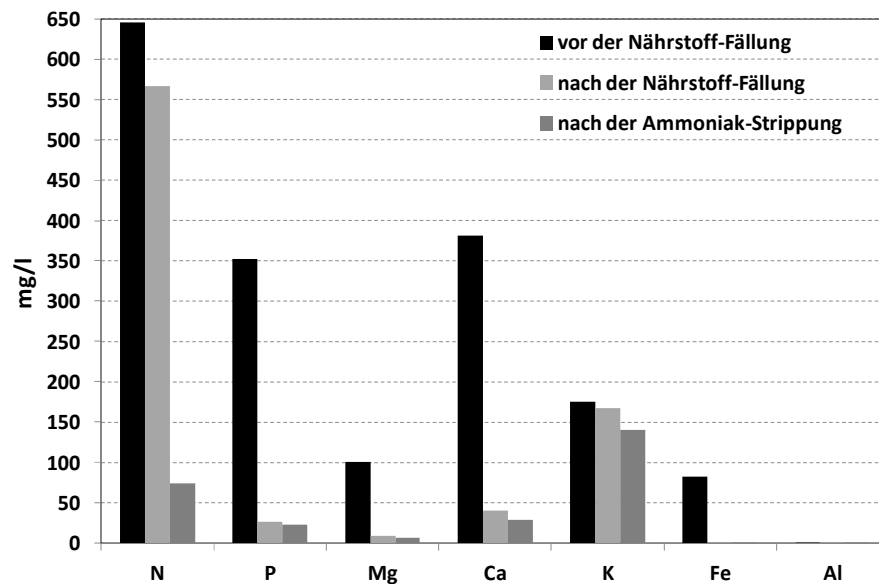


Abb. 6.9: Gelöste Nährstoff- und Metallkonzentrationen vor und nach der Nährstofffällung sowie nach der Ammoniakstrippung

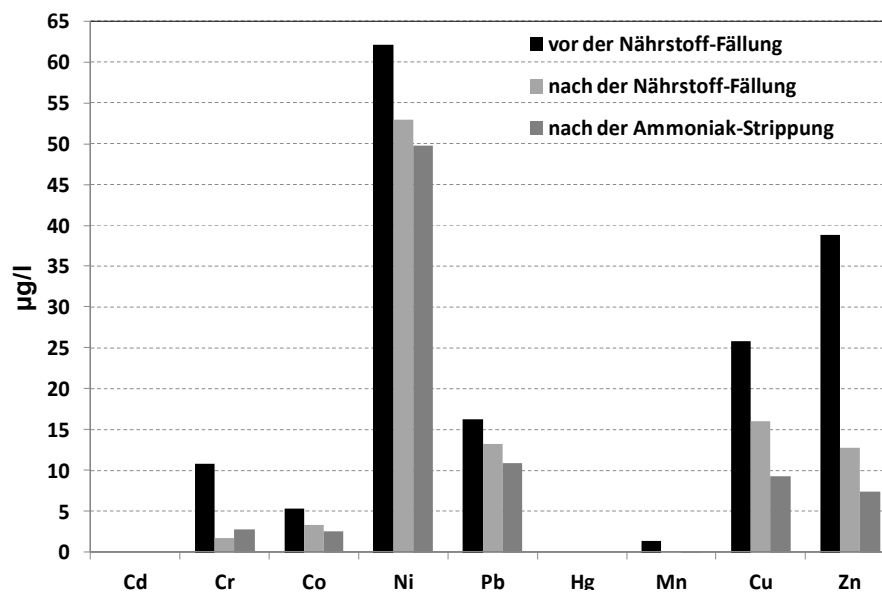


Abb. 6.10: Gelöste Schwermetallkonzentrationen vor und nach der Nährstofffällung sowie nach der Ammoniakstrippung

In Abb. 6.10 ist zu erkennen, dass während der Nährstofffällung und der Ammoniakstrippung die gelösten Konzentrationen einiger Schwermetalle verringert wurden. Vermutlich führte der Einsatz von Natronlauge in diesen Prozessstufen teilweise zur Fällung der Schwermetalle (hydroxydische Fällung). Da jedoch die gelösten Schwermetallkonzentrationen in einem vernachlässigbar geringen Messbereich lagen, hatten die

stattfindenden Ausfällungen in Bezug auf die Qualität der Recyclingprodukte keine Bedeutung.

Neben Phosphor und Stickstoff wurde während der Nährstofffällung ebenfalls Calcium, das einen weiteren, aus dem Faulschlamm zurückgelösten Wertstoff darstellt, aus der Flüssigphase getrennt und fast vollständig (91 %) zurückgewonnen. Das erzeugte Fällprodukt bestand somit überwiegend aus Calciumphosphat- und Magnesium-(Ammonium)-Phosphat-Verbindungen, wie die in Tab. 6.4 dargestellten Analyseergebnisse belegen. Das während der sulfidischen Fixierung nicht erfasste Eisen wurde ebenfalls bei der Nährstofffällung ausgefällt. Insgesamt betrug der Eisenanteil im Fällprodukt 1,6 %. Geringe Mengen Kalium (ca. 0,2 %) konnten ebenfalls nachgewiesen werden. Die Cadmium-, Blei-, Kobalt- und Quecksilberkonzentrationen im Fällprodukt lagen hingegen unterhalb der Nachweisgrenze. Die übrigen analysierten Elemente (Zink, Nickel, Chrom und Kupfer) wiesen ebenfalls, jeweils knapp über der Nachweisgrenze, sehr geringe Konzentrationen auf. Insgesamt konnte daher im Fällprodukt keine signifikante Schwermetallbelastung nachgewiesen werden.⁶

Tab. 6.4: Inhaltsstoffe des erzeugten Fällmittels

| TOC | N | P | Ca | Mg | K | Na | Fe | Al |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| [g/kg TR] | [g/kg TR] | [g/kg TR] | [g/kg TR] | [g/kg TR] | [g/kg TR] | [g/kg TR] | [g/kg TR] | [g/kg TR] |
| < 0,25 | 22,94 | 120,25 | 129,38 | 38,06 | 1,67 | 6,72 | 16,29 | 0,26 |
| Mn | Co | Zn | Ni | Pb | Cu | Cr | Cd | Hg |
| [mg/kg TR] | [mg/kg TR] | [mg/kg TR] | [mg/kg TR] | [mg/kg TR] | [mg/kg TR] | [mg/kg TR] | [mg/kg TR] | [mg/kg TR] |
| 412,13 | < 1,00 | 23,74 | 1,65 | < 1,00 | 11,46 | 1,51 | < 0,20 | < 0,20 |
| Grenzwerte DüMV* | - | 80 | 150 | - | - | 1,5 | 1 | |
| Kennzeichnung ab* | - | 40 | 100 | - | 300 | 1,0 | 0,5 | |
| Grenzwerte AbfKlärV** | 2500 | 200 | 900 | 800 | 900 | 10 | 8 | |

* Düngemittelverordnung [19]; ** Klärschlammverordnung [1]

6.2.2.2.4 Bilanzierung und Gegenüberstellung der Anlagenstufen

In Abb. 6.11 und Abb. 6.12 sind die gelösten Konzentrationen, die in den einzelnen Stufen der untersuchten Anlage ermittelt wurden, jeweils in Bezug auf deren Gesamtkonzentration im Faulschlamm dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass 42 % des Stickstoffs bereits im Zulauf der Anlage in gelöster Form vorlagen. Durch die Extraktion wurde die gelöste Stickstoffkonzentration im Schlamm lediglich um 3 Prozentpunkte erhöht. Die Extraktion übte auch auf die Kaliumkonzentration nur einen sehr geringen Einfluss

⁶ mit Ausnahme von Mangan; für dieses existiert jedoch weder in der DüMV [19] noch in der AbfKlärV ein Grenzwert

aus, da Kalium bereits vor der Extraktion fast vollständig in gelöster Form vorlag. Aluminiumionen ließen sich durch die Ansäuerung ebenfalls nicht in die gelöste Phase überführen. Dahingegen wurden bei Phosphor mit 66 %, bei Eisen mit 60 % und bei Calcium sowie Magnesium mit jeweils 80 % hohe Rücklöseraten erreicht.

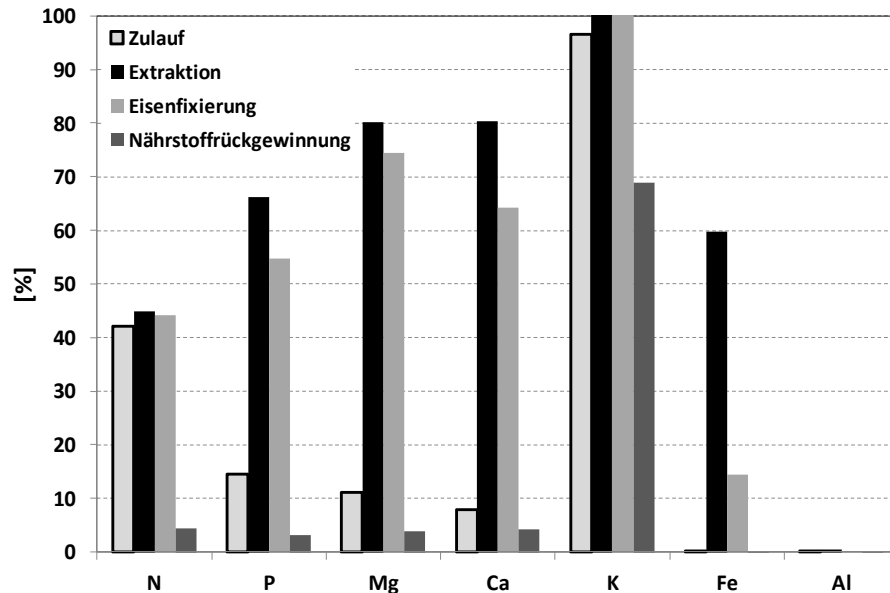


Abb. 6.11: Prozentuale, gelöste Nährstoff- und Metallkonzentrationen im Ablauf der einzelnen Stufen der Seaborne-Anlage während der Intensivmessphase

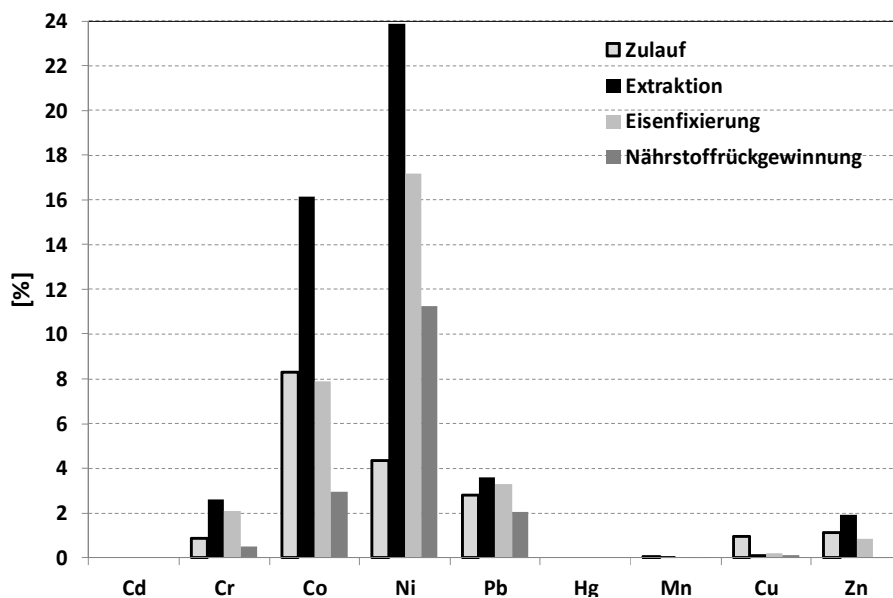


Abb. 6.12: Prozentuale, gelöste Schwermetallkonzentrationen im Ablauf der einzelnen Stufen der Seaborne-Anlage während der Intensivmessphase

Während der sulfidischen Eisenfixierung konnten schließlich 75 % des Eisens, welches während der Ansäuerung rückgelöst wurde, erneut an die Feststoffe gebunden und somit aus dem Prozessstrom entfernt werden. In dieser Stufe wurden jedoch gleichzeitig jeweils 8 bis 15 % des Calciums, Magnesiums und Phosphors aus der Flüssigphase in

die Feststoffphase überführt. Da diese leichten Verluste zur Verringerung des Rückgewinnungspotentials der Anlage führen, stellen sie einen Nachteil für das gesamte Verfahren dar. Um diese Verluste minimieren bzw. eventuell vollständig vermeiden zu können, muss der für diese Stufe vorgesehene pH-Wert (pH 5,5 bis 5,7) präzise eingehalten werden. Als weitere Maßnahme zur Verringerung der Verluste könnte die Natriumsulfiddosierung erhöht werden, was zu einer höheren Eisenabscheidungsrate führen und somit den Verlust gelöster Phosphorionen verringern könnte.

Die Auswertung der Abb. 6.11 macht deutlich, dass die gelösten Nährstoffe in den beiden Stufen der Nährstoffrückgewinnung erfolgreich aus der Flüssigphase zurückgewonnen werden konnten. Jeweils über 90 % der gelösten Phosphor-, Calcium sowie Magnesiumionen und 6 % des gelösten Stickstoffs wurden während der Nährstofffällung in das Fällprodukt überführt. Während der anschließenden Ammoniakstrippung konnten weitere 87 % des gelösten Ammoniums in Ammoniakgas überführt und schließlich durch die saure Wäsche als Diammoniumsulfat zurückgewonnen werden.

Abb. 6.12 zeigt, dass die Schwermetallrücklösung in der Extraktionsstufe insgesamt gering ausgefallen ist. Cadmium, Quecksilber und Mangan konnten nahezu gar nicht, Zink, Blei, Chrom und Kupfer nur in sehr geringen Konzentrationen in die Flüssigphase überführt werden. Lediglich bei Kobalt mit ca. 8 Prozentpunkten und bei Nickel mit ca. 20 Prozentpunkten wurden nennenswerte Rücklöseraten erreicht. Die insgesamt geringe Rücklösung der Schwermetalle stellte sich für die umgesetzte Verfahrensweise jedoch keineswegs nachteilig dar. Da in der modifizierten Anlage (siehe dazu die ursprüngliche Anlagentechnik in Kapitel 4) nun keine Schwermetallfällung, sondern lediglich eine Eisenfixierung durchgeführt wurde und die Entsorgung der Schwermetalle zusammen mit dem Schlamm stattfinden sollte, waren die geringen gelösten Schwermetallkonzentrationen in Bezug auf die Qualität der erzeugten Produkte sogar von großem Vorteil. Einen weiteren, entscheidenden Vorteil für die Produktqualität hat auch die sulfidische Eisenfixierung. Aus Abb. 6.12 wird ersichtlich, dass durch die Natriumsulfiddosierung neben Eisen auch Schwermetalle in den Feststoffen fixiert und ausgeschleust wurden. Dabei wurde die gelöste Konzentration der beiden teilweise rückgelösten Stoffe Kobalt und Nickel um 6 bis 8 Prozentpunkte verringert. Insgesamt hatte die sulfidische Eisenfixierung zur Folge, dass die ohnehin geringen Schwermetallkonzentrationen weiter verringert werden konnten. Wie in Abb. 6.14 zu erkennen, sind die Schwermetallfrachten, die im erzeugten Fällprodukt ermittelt wurden, daher sehr gering ausgefallen.

Die Abb. 6.13 und Abb. 6.14 zeigen die ermittelten Massenbilanzen für alle aufgenommenen Parameter auf Basis der Tagesfrachten. Zu erkennen ist, neben der geringen Schwermetallbelastung im Fällprodukt, dass täglich insgesamt ca. 38 kg Phosphor, 40 kg Calcium, 10 kg Magnesium und 52 kg Stickstoff aus dem Faulschlamm zurückgewonnen und in landwirtschaftlich verwertbare Produkte überführt werden konnten.

gelöste Phase vor Ansäuerung

| | | |
|-----|------------|---------|
| TOC | 16,59 kg/d | 2,87 % |
| P | 11,27 kg/d | 14,40 % |
| N | 76,03 kg/d | 41,91 % |
| Mg | 1,85 kg/d | 10,97 % |
| Ca | 5,74 kg/d | 7,85 % |
| K | 21,10 kg/d | 97,06 % |
| Fe | 0,09 kg/d | 0,14 % |
| Al | 0,02 kg/d | 0,11 % |

Faulschlamm

| | | |
|-----|-------------|----------|
| TOC | 578,37 kg/d | 100,00 % |
| P | 78,26 kg/d | 100,00 % |
| N | 181,38 kg/d | 100,00 % |
| Mg | 16,90 kg/d | 100,00 % |
| Ca | 73,04 kg/d | 100,00 % |
| K | 21,73 kg/d | 100,00 % |
| Fe | 65,25 kg/d | 100,00 % |
| Al | 16,76 kg/d | 100,00 % |

gelöste Phase nach Ansäuerung

| | | |
|-----|------------|----------|
| TOC | 25,22 kg/d | 4,36 % |
| P | 51,79 kg/d | 66,18 % |
| N | 81,12 kg/d | 44,72 % |
| Mg | 13,60 kg/d | 80,50 % |
| Ca | 58,85 kg/d | 80,58 % |
| K | 23,40 kg/d | 107,67 % |
| Fe | 39,36 kg/d | 60,32 % |
| Al | 0,08 kg/d | 0,51 % |

gelöste Phase nach Eisenfixierung

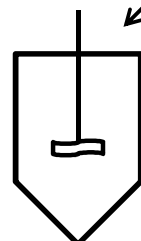
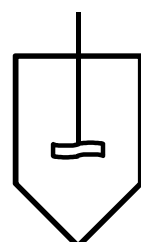
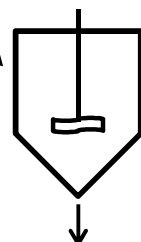
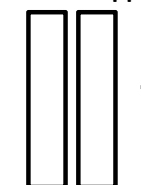
| | | |
|-----|------------|----------|
| TOC | 22,58 kg/d | 3,90 % |
| P | 43,21 kg/d | 55,21 % |
| N | 80,10 kg/d | 44,16 % |
| Mg | 12,64 kg/d | 74,83 % |
| Ca | 47,56 kg/d | 65,12 % |
| K | 22,40 kg/d | 103,05 % |
| Fe | 10,22 kg/d | 15,66 % |
| Al | 0,01 kg/d | 0,06 % |

Flüssigphase nach Extraktion

| | | |
|-----|------------|---------|
| TOC | 18,46 kg/d | 3,19 % |
| P | 40,83 kg/d | 52,18 % |
| N | 74,61 kg/d | 41,13 % |
| Mg | 11,66 kg/d | 68,99 % |
| Ca | 44,66 kg/d | 61,15 % |
| K | 20,28 kg/d | 93,32 % |
| Fe | 10,06 kg/d | 15,41 % |
| Al | 0,04 kg/d | 0,23 % |

Flüssigphase nach Nährstofffällung

| | | |
|-----|------------|---------|
| TOC | 11,15 kg/d | 1,93 % |
| P | 2,75 kg/d | 3,52 % |
| N | 60,21 kg/d | 33,19 % |
| Mg | 0,97 kg/d | 5,73 % |
| Ca | 4,36 kg/d | 5,97 % |
| K | 17,67 kg/d | 81,29 % |
| Fe | 0,09 kg/d | 0,13 % |
| Al | 0,01 kg/d | 0,08 % |

Extraktion**Eisenfixierung****F/F-Trennung****Nährstofffällung****F/F-Trennung****Ammoniakstrippung****Feststoffe nach Extraktion**

| | | |
|-----|-------------|---------|
| TOC | 559,91 kg/d | 96,81 % |
| P | 37,43 kg/d | 47,82 % |
| N | 106,77 kg/d | 58,87 % |
| Mg | 5,24 kg/d | 31,01 % |
| Ca | 28,37 kg/d | 38,85 % |
| K | 1,45 kg/d | 6,68 % |
| Fe | 55,20 kg/d | 84,59 % |
| Al | 16,72 kg/d | 99,77 % |

(Verlust)**Feststoffe nach Nährstofffällung**

| | | |
|-----|------------|---------|
| TOC | 7,31 kg/d | 1,26 % |
| P | 38,08 kg/d | 48,66 % |
| N | 14,40 kg/d | 7,94 % |
| Mg | 13,66 kg/d | 80,84 % |
| Ca | 40,30 kg/d | 55,18 % |
| K | 2,62 kg/d | 12,03 % |
| Fe | 9,97 kg/d | 15,28 % |
| Al | 0,03 kg/d | 0,16 % |

(Gewinn)**Flüssigphase nach Ammoniakstrippung**

| | | |
|-----|------------|---------|
| TOC | 7,82 kg/d | 1,35 % |
| P | 2,35 kg/d | 3,00 % |
| N | 7,83 kg/d | 4,32 % |
| Mg | 0,63 kg/d | 3,75 % |
| Ca | 2,95 kg/d | 4,04 % |
| K | 14,67 kg/d | 67,48 % |
| Fe | 0,05 kg/d | 0,07 % |
| Al | 0,01 kg/d | 0,08 % |

Abb. 6.13: Bilanzierung der Nährstoffe, Metalle und des organischen Kohlenstoffs

gelöste Phase vor Ansäuerung

| | | |
|----|-----------|--------|
| Cd | 0,00 g/d | 0,00 % |
| Cr | 0,53 g/d | 0,86 % |
| Cu | 9,58 g/d | 1,08 % |
| Ni | 2,03 g/d | 4,27 % |
| Pb | 1,62 g/d | 2,83 % |
| Zn | 19,01 g/d | 1,12 % |
| Mn | 1,39 g/d | 0,30 % |
| Co | 0,75 g/d | 8,29 % |
| Hg | 0,00 g/d | 0,00 % |

Faulschlamm

| | | |
|----|-------------|----------|
| Cd | 1,45 g/d | 100,00 % |
| Cr | 60,90 g/d | 100,00 % |
| Cu | 890,78 g/d | 100,00 % |
| Ni | 47,58 g/d | 100,00 % |
| Pb | 57,23 g/d | 100,00 % |
| Zn | 1690,56 g/d | 100,00 % |
| Mn | 465,10 g/d | 100,00 % |
| Co | 9,01 g/d | 100,00 % |
| Hg | 1,46 g/d | 100,00 % |

gelöste Phase nach Ansäuerung

| | | |
|----|------------|----------|
| Cd | 0,00 g/d | 0,00 % |
| Cr | 60,90 g/d | 100,00 % |
| Cu | 1,47 g/d | 0,16 % |
| Ni | 11,27 g/d | 23,69 % |
| Pb | 2,06 g/d | 3,60 % |
| Zn | 32,93 g/d | 1,95 % |
| Mn | 309,04 g/d | 66,45 % |
| Co | 1,44 g/d | 15,98 % |
| Hg | 0,00 g/d | 0,00 % |

gelöste Phase nach Eisenfixierung

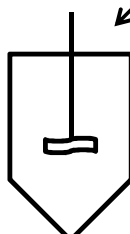
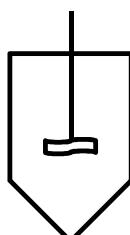
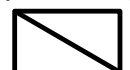
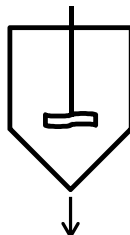
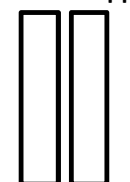
| | | |
|----|-----------|---------|
| Cd | 0,00 g/d | 0,00 % |
| Cr | 1,27 g/d | 2,09 % |
| Cu | 1,86 g/d | 0,21 % |
| Ni | 8,21 g/d | 17,26 % |
| Pb | 1,88 g/d | 3,29 % |
| Zn | 14,46 g/d | 0,86 % |
| Mn | 0,16 g/d | 0,03 % |
| Co | 0,74 g/d | 8,22 % |
| Hg | 0,00 g/d | 0,00 % |

Flüssigphase nach Extraktion

| | | |
|----|----------|---------|
| Cd | 0,00 g/d | 0,00 % |
| Cr | 1,25 g/d | 2,05 % |
| Cu | 4,68 g/d | 0,53 % |
| Ni | 7,24 g/d | 15,22 % |
| Pb | 1,90 g/d | 3,32 % |
| Zn | 4,53 g/d | 0,27 % |
| Mn | 0,15 g/d | 0,03 % |
| Co | 0,64 g/d | 7,08 % |
| Hg | 0,00 g/d | 0,00 % |

Flüssigphase nach Nährstofffällung

| | | |
|----|----------|---------|
| Cd | 0,00 g/d | 0,00 % |
| Cr | 0,18 g/d | 0,29 % |
| Cu | 1,67 g/d | 0,19 % |
| Ni | 5,57 g/d | 11,70 % |
| Pb | 1,40 g/d | 2,44 % |
| Zn | 1,34 g/d | 0,08 % |
| Mn | 0,00 g/d | 0,00 % |
| Co | 0,36 g/d | 3,95 % |
| Hg | 0,00 g/d | 0,00 % |

Extraktion**Eisenfixierung****F/F-Trennung****Nährstofffällung****F/F-Trennung****Ammoniakstrippung****Feststoffe nach Extraktion**

| | | |
|----|-------------|----------|
| Cd | 1,45 g/d | 100,00 % |
| Cr | 59,65 g/d | 97,95 % |
| Cu | 886,10 g/d | 99,47 % |
| Ni | 40,34 g/d | 84,78 % |
| Pb | 55,33 g/d | 96,68 % |
| Zn | 1686,03 g/d | 99,73 % |
| Mn | 464,94 g/d | 99,97 % |
| Co | 8,37 g/d | 92,92 % |
| Hg | 1,46 g/d | 100,00 % |

Feststoffe nach Nährstofffällung

| | | |
|----|----------|--------|
| Cd | 0,00 g/d | 0,00 % |
| Cr | 1,07 g/d | 1,76 % |
| Cu | 3,01 g/d | 0,34 % |
| Ni | 1,68 g/d | 3,52 % |
| Pb | 0,50 g/d | 0,87 % |
| Zn | 3,19 g/d | 0,19 % |
| Mn | 0,15 g/d | 0,03 % |
| Co | 0,28 g/d | 3,13 % |
| Hg | 0,00 g/d | 0,00 % |

Flüssigphase nach Ammoniakstrippung

| | | |
|----|----------|---------|
| Cd | 0,00 g/d | 0,00 % |
| Cr | 0,29 g/d | 0,47 % |
| Cu | 0,97 g/d | 0,11 % |
| Ni | 5,21 g/d | 10,95 % |
| Pb | 1,14 g/d | 2,00 % |
| Zn | 0,77 g/d | 0,05 % |
| Mn | 0,00 g/d | 0,00 % |
| Co | 0,26 g/d | 2,90 % |
| Hg | 0,00 g/d | 0,00 % |

Abb. 6.14: Bilanzierung der Schwermetalle

7 Ökonomische Bewertung der untersuchten Verfahrensvarianten

Die großtechnische Umsetzung eines Verfahrens hängt im Wesentlichen von der technischen Realisierbarkeit und der Wirtschaftlichkeit der angewandten Verfahrenstechnik ab. In den Kapiteln 5 und 6 wurden neue Ansätze zur Nährstoffrückgewinnung aus kommunalen Klärschlämmen vorgestellt, die im Labormaßstab untersucht und teilweise großtechnisch angewandt werden konnten. An dieser Stelle sollen nun die einzelnen Prozessstufen, die auf ihre technische Umsetzbarkeit überprüft worden sind, zu unterschiedlichen Verfahrensvarianten zusammengestellt und einer Wirtschaftlichkeitsanalyse unterzogen werden. Dazu wurden im Rahmen eines Fallbeispiels mehrere Szenarien definiert, in denen die untersuchten Verfahrenstechniken jeweils unterschiedlich kombiniert werden. In jedem Szenario werden die Jahreskosten (Invest + Betriebskosten) der entsprechenden Verfahrenskombination kalkuliert. Diese werden wiederum auf die erzeugte Produktmenge umgelegt, um die Produktionskosten der einzelnen Verfahren aufzuschlüsseln, die jeweils für die Herstellung eines landwirtschaftlich verwertbaren Düngemittels anfallen würden.

7.1 Kostenangaben

Für die im Folgenden vorgestellten Wirtschaftlichkeitsanalysen werden die *LAWA-Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen* [59] als Kalkulationsgrundlage herangezogen. Die als Wirtschaftlichkeitskriterium berechneten Gesamtjahreskosten [€/a] setzen sich aus Kapital- und Betriebskosten zusammen. Zu den Betriebskosten gehören neben Personal-, Energie- und Instandhaltungskosten auch die Kosten für Betriebsmittel. Für die Ermittlung der Kapitalkosten wird folgende Formel zur Annuitätsberechnung verwendet:

$$\text{Annuität} = \text{Investitionskosten} \times KFAKR(i, n)$$

$$= IK \times \frac{i \times (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1}$$

Mit: i = Zinssatz in %

n = wirtschaftliche Lebensdauer in Jahren

IK = Investitionskosten

$KFAKR(i, n)$ = Kapitalwiedergewinnungsfaktor

Tab. 7.1 fasst die finanzmathematischen Werte zusammen, die für die Kostenermittlung eingesetzt wurden.

Tab. 7.1: Abschreibungszeiträume und Zinssätze für die Kostenanalysen

| | |
|---------------------------------|----------------------------|
| Realzinssatz | 4 % |
| Abschreibungszeiträume | |
| Bautechnik | 20 a |
| Maschinentechnik | 15 a |
| Elektrotechnik | 12 a |
| Wartung / Instandhaltung | |
| Bautechnik | 2 % p. a. von Investkosten |
| Maschinentechnik | 4 % p. a. von Investkosten |
| Elektrotechnik | 4 % p. a. von Investkosten |

Die für die Kostenkalkulationen eingesetzten Chemikalienpreise wurden in Absprache mit dem Betreiber einer großtechnischen Nährstoffrückgewinnungsanlage (vgl. Kapitel 4 und 6) ermittelt und sind mit Werten dreier aktueller Forschungsarbeiten ([36] [115] [49]) ergänzt worden. Die Kosten für die Chemikalien werden in Tab. 7.2 zusammengefasst.

Tab. 7.2: Verwendete Chemikalienpreise für die Kalkulation der Betriebsmittelkosten

| Chemikalie | Einheitspreis [€/Mg] | Einheitspreis [€/m³] |
|---------------------------------------|---------------------------------|--|
| H ₂ SO ₄ (96 %) | 150 | 82 |
| Na ₂ S (30 %) | 465 | 390 |
| NaOH (40 %) | 160 | 103 |
| Mg(OH) ₂ (50 %) | 220 | - |
| FHM (50 % WS) | 2.000 | - |

Für Personal- und Energiekosten werden die in Tab. 7.3 angegebenen Kennzahlen verwendet.

Tab. 7.3: Energie- bzw. Personalkosten

| | |
|----------------------|----------------------------------|
| Personal | |
| Jahresarbeitsstunden | 1.840 h/a |
| Einheitskosten | 30 €/h |
| Energie | |
| elektrische Energie | 0,10 €/kWh _{elektrisch} |
| thermische Energie | 0,04 €/kWh _{thermisch} |

7.2 Definition des Fallbeispiels

Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen wird eine Beispielkläranlage angenommen, auf der die untersuchten Verfahrensvarianten in die bestehende Anlagenkonfiguration implementiert werden können. Von ausreichenden Flächenkapazitäten für die Umsetzung der Verfahren auf der Anlage wird dabei ausgegangen. Desweiteren wird angenommen, dass einige der maschinen- und elektrotechnischen Aggregate, die bereits auf der Anlage vorhanden sind (z. B. Zentrifugen, Mess- und Dosiereinrichtungen für FHM) für das jeweilige Verfahren umfunktioniert werden können. Ob und welche dieser Einrichtungen letztendlich bei der Kostenkalkulation Berücksichtigung finden, wird bei der Vorstellung des entsprechenden Szenarios erläutert. In Abb. 7.1 ist das Verfahrensschema der gewählten Beispielkläranlage dargestellt, welche über ein Belebungsverfahren mit integrierter Bio-P-Elimination sowie eine anaerobe Schlammfäulung verfügt. Optional oder ergänzend kann der Phosphor auf der Anlage durch den Einsatz von Eisensalzen chemisch gefällt werden.

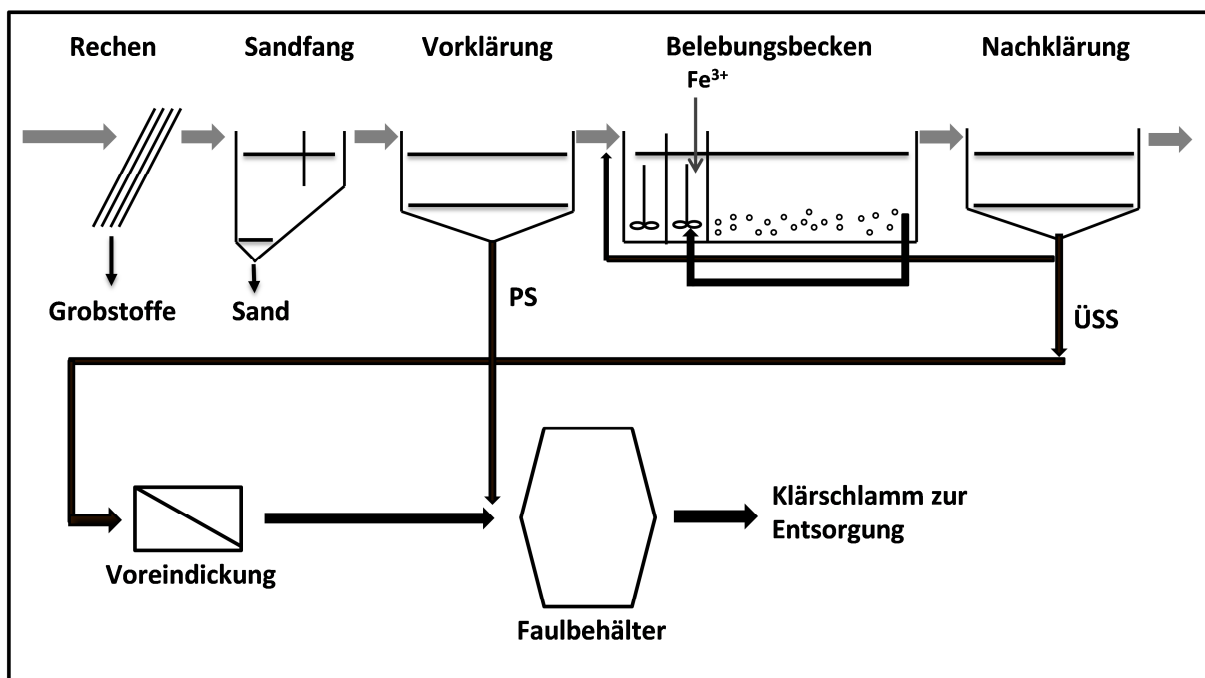


Abb. 7.1: Fließschema der Beispielkläranlage ([37], verändert)

Für die betrachtete Kläranlage werden eine Anschlussgröße von 50.000 EW und eine Zulaufmenge von 10.000 m³/d angenommen (Kohlenstoffelimination, Nitrifikation, Denitrifikation, $t_{TS} = 15$ d, $T = 15^\circ$ C, $t_{A, VK} = 1$ h). Für die Ermittlung der täglichen Phosphorfracht wird ein einwohnerspezifischer Wert von 2,0 g P/(E·d) eingesetzt. Die für die Kalkulationen verwendeten Mengen- und Frachtenangaben in unterschiedlichen Stoffströmen werden in Tab. 7.4 zusammengefasst. Angaben zum Primär- und Überschussschlammanfall wurden dem *ATV-DVWK Merkblatt M 368* [6] entnommen. Faulschlammfrachten wurden entsprechend aus diesen Daten ermittelt.

Tab. 7.4: Mengen- und Frachtenangaben in unterschiedlichen Stoffströmen der Beispielkläranlage

| | Q | TR | P_{ges} | Fe_{ges} | TKN | Ca | Mg |
|-------------------|---------------------|-----------|------------------------|-------------------------|------------|-----------|-----------|
| | [m ³ /d] | [%] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] |
| Zulauf Kläranlage | 10.000 | - | 10 | - | 70 | - | - |
| Primärschlamm | 45 | 5 | 200 | - | - | - | - |
| Überschussschlamm | 65 | 4,8 | 1300 | - | - | - | - |
| Faulschlamm | 110 | 3,8 | 850 | 500 | 1600 | 580 | 90 |

7.3 Szenarien und Kostenkalkulationen

Im Rahmen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen wurden 3 Szenarien definiert, wobei das erste Szenario in 4 Unterszenarien aufgeteilt wurde, so dass insgesamt 6 unterschiedliche Verfahrenskombinationen jeweils einer Kostenanalyse unterzogen wurden. Abb. 7.2 fasst die betrachteten Szenarien und Verfahrenskombinationen zusammen.

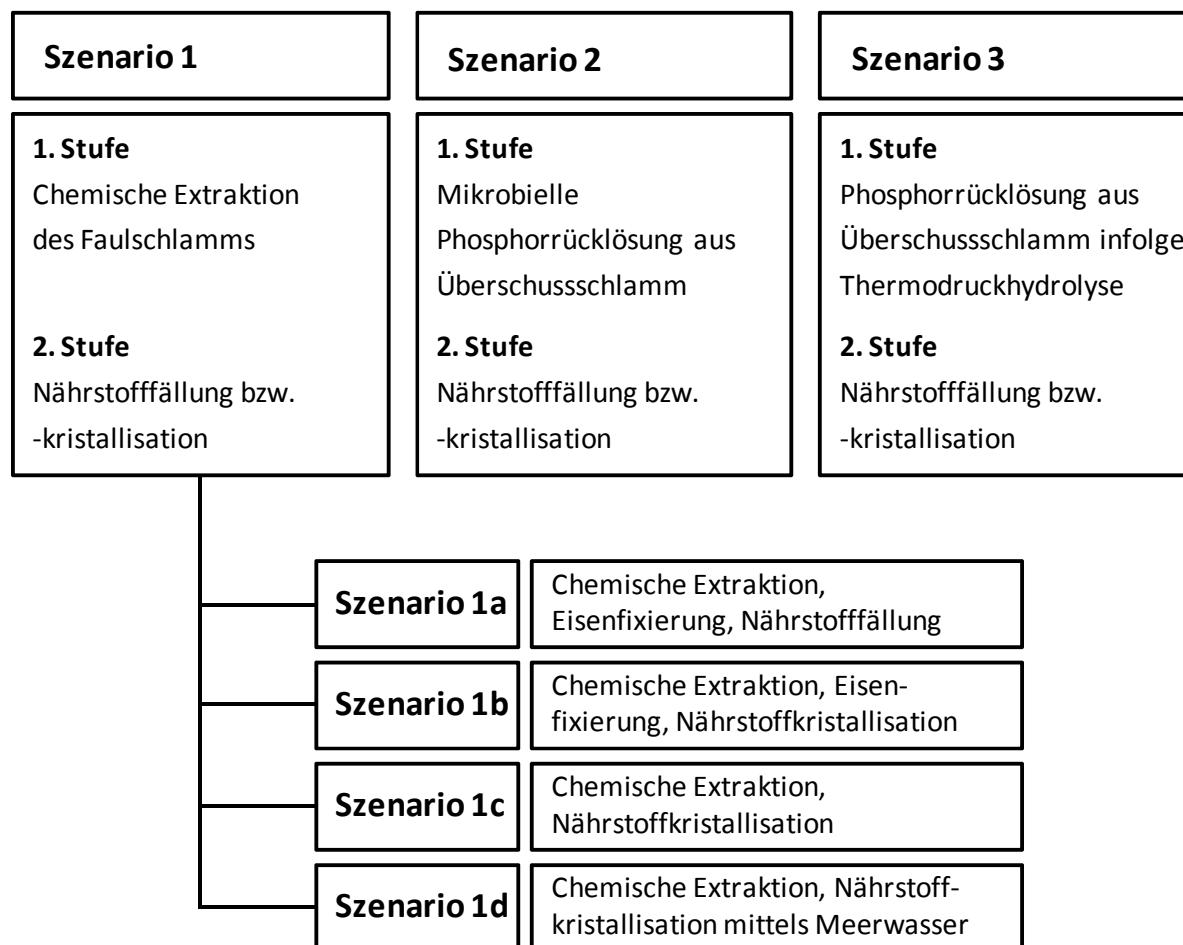


Abb. 7.2: Bei den Wirtschaftlichkeitsanalysen untersuchte Szenarien

In Szenario 1 werden die Kosten der chemischen Faulschlammextraktion und anschlie-

ßenden Nährstoffrückgewinnung für die Beispielkläranlage aufgeschlüsselt. Dabei werden die Verfahrensstufen Nährstofffällung und Nährstoffkristallisation vergleichend bewertet. Bei der Betrachtung der Nährstoffkristallisation sollen gleichzeitig die Kosten bzw. Ersparnisse einer Kohlenstoffdioxidstrippung Berücksichtigung finden. Zudem sollen die Einflüsse der sulfidischen Eisenfixierung und der Verwendung von Meerwasser auf die Produktionskosten untersucht werden. In zwei weiteren Szenarien werden die Kosten der Phosphorrücklösung mittels mikrobieller Eisenrücklösung bzw. Thermo-druckhydrolyse jeweils mit anschließender Nährstoffrückgewinnung untersucht.

7.3.1 Szenario 1: Chemische Extraktion des Faulschlammes und anschließende Nährstoffrückgewinnung

Das erste im Rahmen der Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen betrachtete Szenario beinhaltet die chemische Extraktion des Faulschlammes und die anschließende Rückgewinnung der remobilisierten Nährstoffe mittels Nährstofffällung bzw. -kristallisation. Durch die labor- und großtechnischen Untersuchungen, die in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellt wurden, gelang es, mehrere alternative Verfahrensweisen aufzuzeigen, die je nach vorhandener Anlagentechnik zur Optimierung der chemischen Extraktion eingesetzt werden können. Diese auf technische Umsetzbarkeit untersuchten Maßnahmen sollen nachfolgend wirtschaftlich bewertet und miteinander verglichen werden. Szenario 1 wird daher in vier weitere Varianten unterteilt, welche die unterschiedlichen Verfahrensvarianten der chemischen Extraktion nachstellen. Auf bereits vorgestellten Laboruntersuchungen basierend, wird für alle Untervarianten in Szenario 1 durch eine Ansäuerung des Faulschlammes auf pH 3 von einer 62%igen Phosphorrücklöserate ausgegangen. Desweiteren wird angenommen, dass ca. 8 % der rückgelösten Phosphormenge während der Fest/Flüssig-Trennung nach der Extraktionsstufe zusammen mit den Feststoffen abgeschieden werden und somit für eine Rückgewinnung nicht zur Verfügung stehen.

7.3.1.1 Szenario 1a: Simultane Eisenfixierung während der chemischen Extraktion und anschließende Nährstofffällung

Szenario 1a besteht aus den Verfahrensstufen

- chemische Extraktion des Faulschlammes bei pH 3,
- simultane Fixierung des Eisens (bei pH 5,8) mittels Natriumsulfid in der Extraktionsstufe sowie
- Nährstofffällung mittels Magnesiumhydroxid

und wird in Abb. 7.3 schematisch dargestellt.

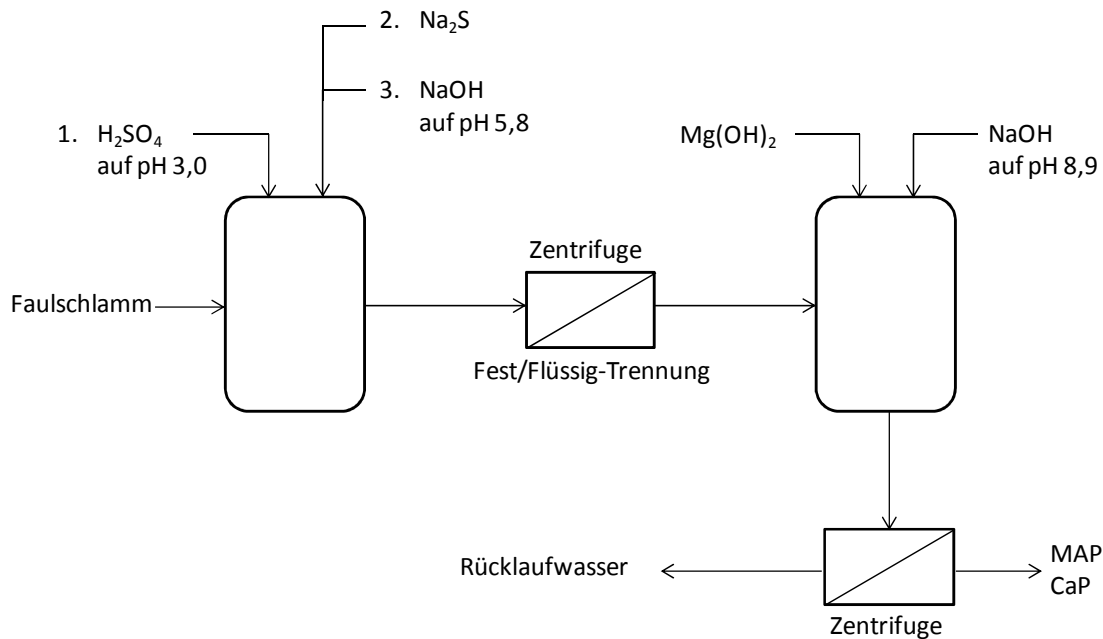


Abb. 7.3: Fließbild der untersuchten Verfahrenskombination in Szenario 1a

Zur Abschätzung der Kosten für die Anlagentechnik der Extraktion sowie der Nährstofffällung wurden aus den realen Gesamtinvestitionen der Seaborne-Anlage (vgl. Kapitel 4 und 6) die anteiligen Kosten der entsprechenden Aggregate ermittelt. Dazu zählen die Reaktoren zur Extraktion bzw. Nährstofffällung (jeweils aus Edelstahl, mit einem Volumen von 16 m³, ausgestattet mit einem Rührwerk), die Behälter zur Chemikalienlagerung, die Zentrifugen, die Pumpen sowie die Dosierstationen für die Chemikalien. Die Gesamtinvestition für die Extraktionsstufe der Seaborne-Anlage betrug 490.000 € [36]. Diese Stufe besteht aus 6 Edelstahlbehältern à 16 m³ und einer Zentrifuge. Die Stufe zur Schwermetallentfernung besteht aus 6 baugleichen Behältern und führte insgesamt zu einer Investition in Höhe von 290.000 €. Da in dieser Stufe zur Entwässerung ein Bandfilter installiert wurde, welcher im Vergleich zu der Zentrifuge deutlich kostengünstiger war, werden die Differenzkosten der beiden Stufen in den hier vorgestellten Kostenkalkulationen als Zentrifugenkosten übernommen. Die restlichen Investitionskosten werden auf die Behälter und maschinen- bzw. elektrotechnischen Aggregate dieser Anlagenstufen verteilt und für nachfolgende Kostenkalkulationen verwendet.

Wie in Abb. 7.3 zu sehen, wurden in Szenario 1a zur Fest/Flüssig-Trennung nach der Extraktion bzw. Nährstofffällung jeweils Zentrifugen vorgesehen. Die der Extraktionsstufe nachgeschaltete Zentrifuge bleibt bei der Kostenbetrachtung unberücksichtigt, da diese auch im Rahmen

einer Schlammbehandlung ohne gezielte Nährstoffrückgewinnung zum Einsatz kommen würde. Unberücksichtigt bleiben dabei sowohl die Investitions- als auch die Betriebskosten der Zentrifuge. In Tab. 7.5 sind zunächst alle investitionsabhängigen Kosten des Szenario 1a zusammengestellt.

Tab. 7.5: Investitionskosten für Szenario 1a

| <u>1. Bautechnik (BT)</u> | Einheit | Einheitspreis | |
|--|-------------------|---------------|------------------|
| Extraktionsbehälter a 16 m ³ | 2 Stück | 20.000 € | 40.000 € |
| Speicher Schwefelsäure | 16 m ³ | 400 € | 6.400 € |
| Speicher Na ₂ S | 10 m ³ | 300 € | 3.000 € |
| Speicher NaOH | 25 m ³ | 400 € | 10.000 € |
| Speicher Mg(OH) ₂ | 5 m ³ | 300 € | 1.500 € |
| Fällungsreaktor (MAP) a 16m ³ | 2 Stück | 15.000 € | 30.000 € |
| Summe | | | 90.900 € |
| | | | |
| <u>2. Maschinentechnik (MT)</u> | | | |
| Beschickungspumpe Chemikalien | 4 Stück | 3.000 € | 12.000 € |
| Zentrifuge Extraktion | 0 Stück | 180.000 € | 0 € |
| Zentrifuge Fällung | 1 Stück | 160.000 € | 160.000 € |
| Beschickungspumpe Prozessstrom | 3 Stück | 6.000 € | 18.000 € |
| Dosierstation | 4 Stück | 1.500 € | 6.000 € |
| Summe | | | 196.000 € |
| | | | |
| <u>3. EMSR-Technik (EMSRT)</u> | | | |
| Installation (x % von MT) | 25 % | | 49.000 € |
| Anlagenverkabelung (x % von MT) | 20 % | | 39.200 € |
| Summe | | | 88.200 € |
| | | | |
| <u>4. Ingenieurleistung (IL)</u> | | | |
| (x % von BT+MT+EMSRT) | 10 % | | 37.510 € |
| Summe | | | 37.510 € |
| | | | |
| <u>5. Nebenkosten (NK)</u> | | | |
| pauschal x % auf vorstehende Pos. | 5 % | | 16.221 € |
| Summe Invest | | | 428.831 € |

Insgesamt belaufen sich die erforderlichen Investitionskosten für die untersuchte Verfahrensvariante auf ca. 430.000 €. In den Kosten sind für die Extraktions- und Rückgewinnungsstufe jeweils zwei Reaktoren vorgesehen, die parallel betrieben werden können. Die gewählte Reaktorgröße reicht jedoch aus, um die gesamte Tagesfracht von 120 m³ Faulschlamm auch einstraßig behandeln zu können. Die Investitionskosten könnten theoretisch durch Streichung des redundanten Reaktors reduziert werden. Die großtechnischen Erfahrungen, die in Kapitel 4 und 6 erläutert wurden, zeigten jedoch, dass bei dem Einsatz dieser Technologie Störungen und Ausfälle der einzelnen Aggre-

gate nicht vermeidbar sind, so dass von einem einstraßigen Betrieb der vorgestellten Verfahrensweise abgeraten werden muss.

Zur Kalkulation der Betriebskosten wird davon ausgegangen, dass 1,25 Mitarbeiter für den Betrieb und die Wartung der Anlage erforderlich sind. Die Chemikalienpreise wurden in Absprache mit dem Betreiber der großtechnischen Anlage ermittelt (vgl. Kapitel 4). Zudem wurden sie mit Kostenangaben aus der Literatur ([36] [49]) verglichen, um möglichst überregionale Preisunterschiede auszugleichen. Die aus den Investitions- und Betriebskosten errechneten Jahreskosten für Szenario 1a sind in Tab. 7.6 zusammengefasst.

Unter Einbeziehung einer jährlichen Realzinsrate von 4 % und den angegebenen Chemikalien- und Energiepreisen ergeben sich insgesamt jährliche Kosten von 250.465 €. Bei der Betrachtung der Jahreskosten wird deutlich, dass die Kapitalkosten mit einem Anteil von 17 % im Vergleich zu den Betriebsmittelkosten (52 %) gering ausfallen. Die Gesamtkosten dieser Verfahrensweise werden vom Chemikalienverbrauch stark beeinflusst. Speziell die sulfidische Fixierung des Eisens und die erforderliche pH-Wert-Erhöhung nach der sauren Behandlung dominieren mit etwa 85 % die Betriebsmittelkosten. In den weiteren vorgestellten Szenarien 1b, 1c und 1d werden daher Verfahrensweisen bewertet, die auf den Einsatz des Natriumsulfids verzichten und den Natronlaugeverbrauch verringern sollen.

Tab. 7.6: Jahreskosten für Szenario 1a

| <u>1. Kapitalkosten</u> | | Einheit | Jahreskosten |
|--|-----------------------|--------------|--------------------|
| Investitionen BT + NK + 40% IL | 122.125 [€] | | 8.986 €/a |
| Investitionen EMSRT + 60% IL | 306.706 [€] | | 37.814 €/a |
| Summe | | | 46.800 €/a |
| <hr/> | | | |
| <u>2. Betriebskosten</u> | | | |
| a) Energie | | Verbrauch | |
| Beschickungspumpen Chemikalien | 0,2 kW | 1.718 kWh/a | 172 €/a |
| Zentrifuge Fällung | 7,0 kW | 61.320 kWh/a | 6.132 €/a |
| Rührwerk u. Pumpen Fällung | 4,0 kW | 35.040 kWh/a | 3.504 €/a |
| Rührwerk u. Pumpen Extraktion | 5,0 kW | 43.800 kWh/a | 4.380 €/a |
| Zentrifuge Extraktion | 0,0 kW | kWh/a | 0 €/a |
| Strompreis | 0,1 €/kWh | | |
| Summe | | | 14.188 €/a |
| | | | |
| b) Betriebsmittel | | | |
| Verbrauch H ₂ SO ₄ (96 %) | 188 m ³ /a | | |
| spez. Kosten H ₂ SO ₄ (96 %) | 82 €/m ³ | | |
| Gesamtkosten H ₂ SO ₄ (96 %) | | | 15.444 €/a |
| Verbrauch NaOH (40 %) | 334 m ³ /a | | |
| spez. Kosten NaOH (40 %) | 103 €/m ³ | | |
| Gesamtkosten NaOH (40 %) | | | 34.399 €/a |
| Verbrauch Na ₂ S (15 %) | 133 m ³ /a | | |
| spez. Kosten Na ₂ S (15 %) | 390 €/m ³ | | |
| Gesamtkosten Na ₂ S (15 %) | | | 51.689 €/a |
| Verbrauch Mg(OH) ₂ (50 %) | 22 m ³ /a | | |
| spez. Kosten Mg(OH) ₂ | 220 €/m ³ | | |
| Gesamtkosten Mg(OH) ₂ | | | 4.813 €/a |
| spez. Verbrauch FHM MAP-Fällung | 2 kg WS/Mg TR | | |
| Verbrauch FHM | 236 kg/a | | |
| spez. Kosten FHM | 4 €/kg WS | | |
| Gesamtkosten FHM | | | 946 €/a |
| Summe | | | 107.291 €/a |
| <hr/> | | | |
| <u>3. Personalkosten</u> | | | |
| Kosten | 4.600 €/Monat | | |
| Personalbedarf | 1,25 | | |
| Summe | | | 69.000 €/a |
| <hr/> | | | |
| <u>4. Unterhalt und Instandhaltung</u> | | | |
| pauschal x % vom Invest für BT | 2,0 % | | 1.818 €/a |
| pauschal x % vom Invest für MT | 4,0 % | | 7.840 €/a |
| pauschal x % vom Invest für EMSRT | 4,0 % | | 3.528 €/a |
| Summe | | | 13.186 €/a |
| <hr/> | | | |
| Summe Jahreskosten | | | 250.465 €/a |

Um die Produktionskosten für das in der Rückgewinnungsstufe erzeugte Fällprodukt ermitteln zu können, müssen auch die Ersparnisse Berücksichtigung finden, die sich nach Implementierung der vorgestellten Verfahrensweise insgesamt auf einer Kläranlage ergeben würden. Diese setzen sich aus den Einsparungen bei der Schlammmentsorgung, dem Polymerverbrauch und der Behandlung des Rücklaufschlammwassers zusammen. Angenommen wird, dass durch die Ansäuerung des Schlammes täglich mindestens 300 kg von insgesamt 4.560 kg TR in die gelöste Phase überführt werden (bei einem täglichen Fällprodukthanfall von 324 kg). Dementsprechend reduziert sich die zu entsorgende Feststoffmenge. PINNEKAMP und BEIER [86] geben für Schlammmentsorgungskosten eine Preisspanne von 145 bis 275 €/Mg TR an. Von der PFI PLANUNGSGEMEINSCHAFT [83] werden die Entsorgungskosten auf 9,60/m³ beziffert (für den vorliegenden Fall ergäben sich demnach 253 €/Mg TR). Bei der Kalkulation der Ersparnisse in Szenario 1a wurde von einem Preis von 250 €/Mg TR ausgegangen.

Desweiteren verringert sich die Nährstofffracht im Rücklaufwasser infolge der Rückgewinnung. Als Referenz wird die Rücklaufbelastung einer Faulschlammbehandlungsanlage ohne gezielte Nährstoffrückgewinnung herangezogen. Während der anaeroben Stabilisierung werden ca. 15 bis 20 % des Phosphors im Schlamm zurückgelöst. Dies entspricht einer gelösten Phosphorkonzentration zwischen 80 und 160 mg/l. Im vorliegenden Fall wird mit einer Phosphorkonzentration von 105 mg/l im Rücklaufschlammwasser gerechnet, welche infolge der Nährstoffrückgewinnung vollständig aus dem Prozessstrom entfernt wäre (diese Konzentration wurde während der wissenschaftlichen Begleitung der in Kapitel 4 vorgestellten großtechnischen Anlage in einer dreiwöchigen Messphase im Schlammwasser der KA Gifhorn ermittelt). Bei der Verringerung der Stickstoffbelastung wird von einer eliminierten Konzentration von 93 mg NH₄-N/l ausgegangen, die sich aus der Einbindung in MAP während der Rückgewinnungsstufe ergibt.

DOCKHORN [18] gibt als stoffspezifische Reinigungskosten für Stickstoff Werte zwischen 1,39 und 3,61 €/kg N und für Phosphor 2,36 bis 12,03 €/kg P an. Werden aus diesen Kosten Mittelwerte errechnet, ergeben sich für Phosphor im Mittel spezifische Reinigungskosten von 6,30 €/kg und für Stickstoff von 2,02 €/kg. BAUMANN [8] gibt für die chemische Phosphorelimination Betriebskosten zwischen 3,77 und 5,29 €/kg P_{eli} an, wobei in seinen Berechnungen keine Kapitalkosten berücksichtigt sind. Die stoffspezifischen Reinigungskosten liegen teilweise in Abhängigkeit der Anlagentechnik, Abwasserzusammensetzung, örtlichen Randbedingungen etc. weit auseinander. Aufgrund dieser anzutreffenden Schwankungsbreite werden die phosphor- bzw. stickstoffspezifischen Kosten für die hier durchgeführten Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen mit einem deutlich verringerten Anteil berücksichtigt. Somit soll sichergestellt werden, dass bei der Kalkulation von Produktionskosten keine zu hohen Ersparnisse angesetzt werden. Als

Reinigungskosten werden für Phosphor 3,45 €/kg P und für Stickstoff 0,75 €/kg N eingesetzt, welche infolge einer Nährstoffrückgewinnung aufgrund der Verringerung der Rücklaufbelastung der Kläranlage bei der Kostenkalkulation als Ersparnisse berücksichtigt werden.

Desweiteren wird berücksichtigt, dass die Entwässerungseigenschaften des Schlammes durch die saure Behandlung deutlich verbessert werden. SCHAUM [96] belegte, dass der Flockungshilfsmittelbedarf für den Faulschlamm durch die Absenkung des pH-Wertes auf pH 3,7 um ca. 40 % reduziert werden kann. Allerdings fand bei seinen Untersuchungen neben der Säurezugabe eine zusätzliche Wasserstoffperoxiddosierung statt. Bei eigenen Laboruntersuchungen konnte die Flockmittelzugabe durch die reine Ansäuerung des Faulschlammes auf pH 3 um ca. 30 % gesenkt werden. Diese Ersparnis wird bei der Kostenkalkulation berücksichtigt. In Tab. 7.7 sind die Ersparnisse zusammengestellt, die sich infolge der Implementierung der untersuchten Technologie insgesamt für den Kläranlagenbetrieb ergeben würden.

Tab. 7.7: Zusammenstellung der Ersparnisse

1. Einsparung bei den Entsorgungskosten

| | | |
|--------------------------------|----------|-------------------|
| spez. Schlammentsorgungskosten | 250 €/Mg | |
| Reduzierung der Feststoffmenge | 110 Mg/a | |
| Summe | | 27.375 €/a |

2. Einsparungen beim Polymerverbrauch

| | | |
|----------------------------------|----------------|-------------------|
| zu entwässernde Feststoffmenge | 1.664 Mg TR/a | |
| spez. Polymerverbrauch | 18 kg WS/Mg TR | |
| Polymerverbrauch nach Extraktion | 12 kg WS/Mg TR | |
| Einsparung FHM | 9.986 kg WS/a | |
| spez. Kosten FHM | 4,00 €/kg WS | |
| Summe | | 39.946 €/a |

3. Einsparung der Rückbelastung

| | | |
|------------------------------|-------------|-------------------|
| eliminierte P-Fracht | 4.584 kg/a | |
| spez. Reinigungskosten für P | 3,45 €/kg P | |
| eliminierte N-Fracht | 4.055 kg/a | |
| spez. Reinigungskosten für N | 0,74 €/kg N | |
| Summe | | 18.815 €/a |

Summe Ersparnisse 86.135 €/a

Unter Berücksichtigung der Jahreskosten und der Ersparnisse belaufen sich die produktspezifischen Kosten in Szenario 1a bei einer Jahresproduktion von 118 Mg auf 1.390 €/Mg (Tab. 7.8). Das durch die gewählte Verfahrensweise erhaltene Produkt besteht dabei zu ca. 60 % aus Magnesiumammoniumphosphat und zu etwa 40 % aus Calciumphosphat.

Tab. 7.8: Produktionskosten für Szenario 1a

| | |
|--|-------------------|
| Summe Jahreskosten abzüglich Ersparnisse | 164.330 €/a |
| Produktion MAP + CaP | 118,2 Mg/a |
| Produktionskosten | 1.390 €/Mg |

Die im Rahmen des Szenarios 1a oben erläuterten Annahmen gelten ebenfalls für die weiteren Untervarianten in Szenario 1 (Szenarien 1b, 1c und 1d), so dass sie in den Kapiteln 7.3.1.2, 7.3.1.3 und 7.3.1.4 nicht wiederholt werden. Da sich sowohl für die Investitions- als auch für die Betriebskosten der betrachteten Verfahrensvarianten die Änderungen in den nächsten Szenarien nur auf einzelne Positionen beschränken, werden die Kostenkalkulationen weiter zusammengefasst. Falls nicht anders angegeben, gelten dabei die Einheitspreise und Annahmen des hier vorgestellten Szenarios.

7.3.1.2 Szenario 1b: Simultane Eisenfixierung während der chemischen Extraktion und anschließende Nährstoffkristallisation

Szenario 1b besteht aus den Verfahrensstufen

- chemische Extraktion des Faulschlammes bei pH 3,
- simultane Fixierung des Eisens (bei pH 5,8) mittels Natriumsulfid in der Extraktionsstufe sowie
- Kristallisationsreaktor zur Nährstofffällung mittels Magnesiumhydroxid

und wird in Abb. 7.4 schematisch dargestellt.

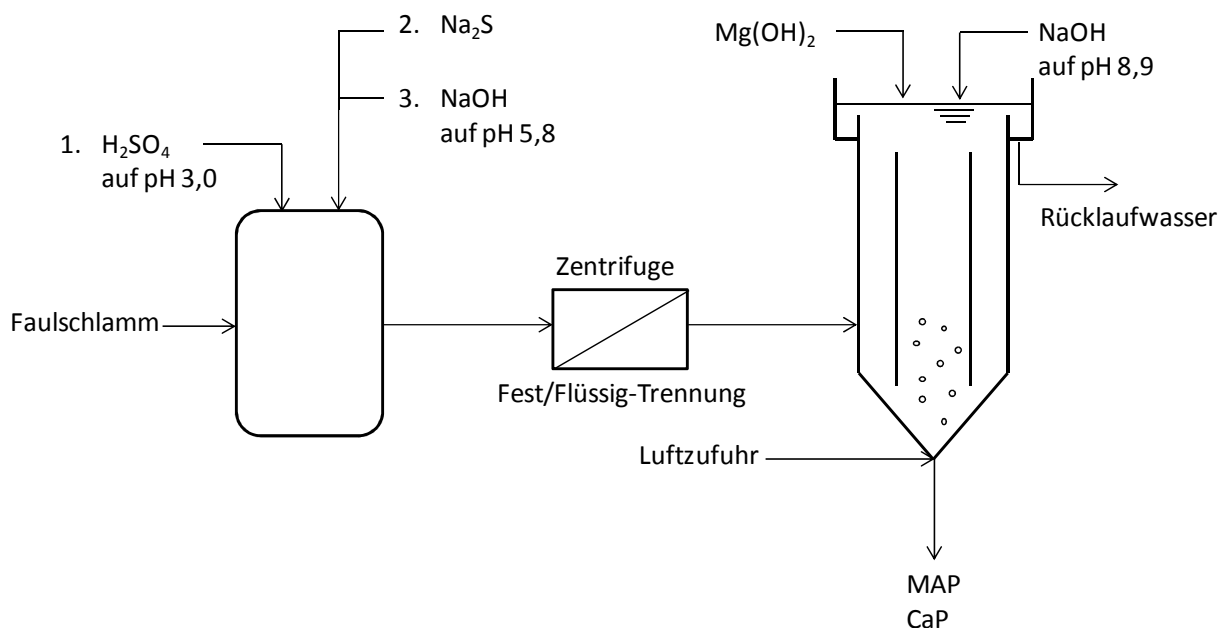


Abb. 7.4: Fließbild der untersuchten Verfahrenskombination in Szenario 1b

Die interne Rezirkulation des Kristallisationsreaktors in Szenario 1b wird durch eine integrierte Belüftungseinheit unterstützt, so dass im System eine gleichzeitige Kohlendioxidstrippung stattfindet, welche den Laugeverbrauch verringert. Durch den Kristallisationsreaktor erhöhen sich zwar die Investitionskosten für die Rückgewinnungsstufe, doch werden die Betriebsmittelkosten gesenkt. Ein entscheidender, weiterer Vorteil des Reaktors ergibt sich aus der Form des zurückgewonnen Fällprodukts. In einem Kristallisationsreaktor werden Pellets mit Korngrößen zwischen 1 bis 3 mm produziert, die sich nach Entnahme aus dem Reaktor sehr leicht entwässern lassen. In der Regel werden die gezüchteten Pellets in Entwässerungscontainern mithilfe von Vliesbehältern natürlich entwässert und getrocknet. Daher entfallen in Szenario 1b, im Vergleich zu Szenario 1a, die zur Fest/Flüssig-Trennung vorgesehene Zentrifuge und die damit verbundenen Kosten. Die Entwässerungsaggregate und die zusätzlichen Energiekosten für die Belüftung werden berücksichtigt. Als Energiebedarf werden Leistungsdaten aus der Trinkwasseraufbereitung zur Kohlendioxidstrippung herangezogen. MUTSCHMANN und STIMMELMAYR [75] geben für Entsäuerungsanlagen mittels Gasaustausch, je nach eingesetztem Verfahren und Entsäuerungsziel, Energieverbräuche zwischen 10 und 130 Wh/m³ an. Im Weiteren wird für die Kostenkalkulationen der Maximalverbrauch von 130 Wh/m³ verwendet. Die Jahreskosten und die sich durch die Installation der untersuchten Verfahrenstechnik ergebenden Ersparnisse sind in Tab. 7.9. dargestellt. Tab. 7.10 fasst die Produktionskosten zusammen.

Insgesamt ergeben sich für Szenario 1b nach Abzug der Ersparnisse Jahreskosten von 116.206 €. Die Produktionskosten liegen mit 983 €/Mg deutlich niedriger als in Szenario 1a. Für die Installation eines Kristallisationsreaktors wurden in Szenario 1b zusätzlich 100.000 € veranschlagt. Dennoch fallen in diesem Szenario die Investitionskosten (im Vergleich zu 1a) geringer aus, da die beiden Fällungsreaktoren und die Zentrifuge entfallen. Zudem können durch den Einsatz des Kristallisationsreaktors Natronlauge und Flockungshilfsmittel eingespart werden, so dass das Fällprodukt signifikant kostengünstiger produziert werden kann. Im folgenden Szenario wird überprüft, inwieweit sich die Produktionskosten durch einen Verzicht auf die Eisenfixierung weiter verringern ließen.

Tab. 7.9: Jahreskosten und Ersparnisse für Szenario 1b

Investitionskosten

| | |
|---------------------------------|------------------|
| 1. Bautechnik (BT) | 168.900 € |
| 2. Maschinentechnik (MT) | 36.000 € |
| 3. EMSR-Technik (EMSRT) | 16.200 € |
| 4. Ingenieurleistung (IL) | 22.110 € |
| 5. Nebenkosten (NK) | 11.351 € |
| Summe Investitionskosten | 254.561 € |

Jahreskosten

| | |
|---|-------------------|
| 1. Kapitalkosten | |
| Investitionen BT + NK + 40 % IL (221.576 €) | 13.914 €/a |
| Investitionen EMSRT + 60 % IL (62.348 €) | 8.071 €/a |
| Summe Kapitalkosten | 21.985 €/a |

| | |
|--|-------------------|
| 2. Betriebskosten | |
| a) Energie | 9.413 €/a |
| b) Betriebsmittel | |
| Kosten H ₂ SO ₄ (96 %) | 15.444 €/a |
| Kosten NaOH (40 %) | 24.531 €/a |
| Kosten Na ₂ S (15 %) | 51.689 €/a |
| Kosten Mg(OH) ₂ | 4.813 €/a |
| Summe Betriebsmittelkosten | 96.477 €/a |

| | |
|-------------------|------------|
| c) Personalkosten | 69.000 €/a |
|-------------------|------------|

| | |
|---------------------------------|-----------|
| d) Unterhalt und Instandhaltung | 5.466 €/a |
|---------------------------------|-----------|

| | |
|---------------------------|--------------------|
| Summe Jahreskosten | 202.341 €/a |
|---------------------------|--------------------|

Ersparnisse

| | |
|---|-------------------|
| 1. Einsparung bei den Entsorgungskosten | 27.375 €/a |
| 2. Einsparungen beim Polymerverbrauch | 39.946 €/a |
| 3. Einsparung bei der Rückbelastung | 18.815 €/a |
| Summe Ersparnisse | 86.135 €/a |

Tab. 7.10: Produktionskosten für Szenario 1b

| | |
|--|-----------------|
| Summe Jahreskosten abzüglich Ersparnisse | 116.205 €/a |
| Produktion MAP + CaP | 118,2 Mg/a |
| Produktionskosten | 983 €/Mg |

7.3.1.3 Szenario 1c: Chemische Extraktion ohne Eisenfixierung und anschließende Nährstoffkristallisation

Szenario 1c besteht aus den Verfahrensstufen

- chemische Extraktion des Faulschlammes bei pH 3 und
- Kristallisationsreaktor zur Nährstofffällung mittels Magnesiumhydroxid

und wird in Abb. 7.5 schematisch dargestellt.

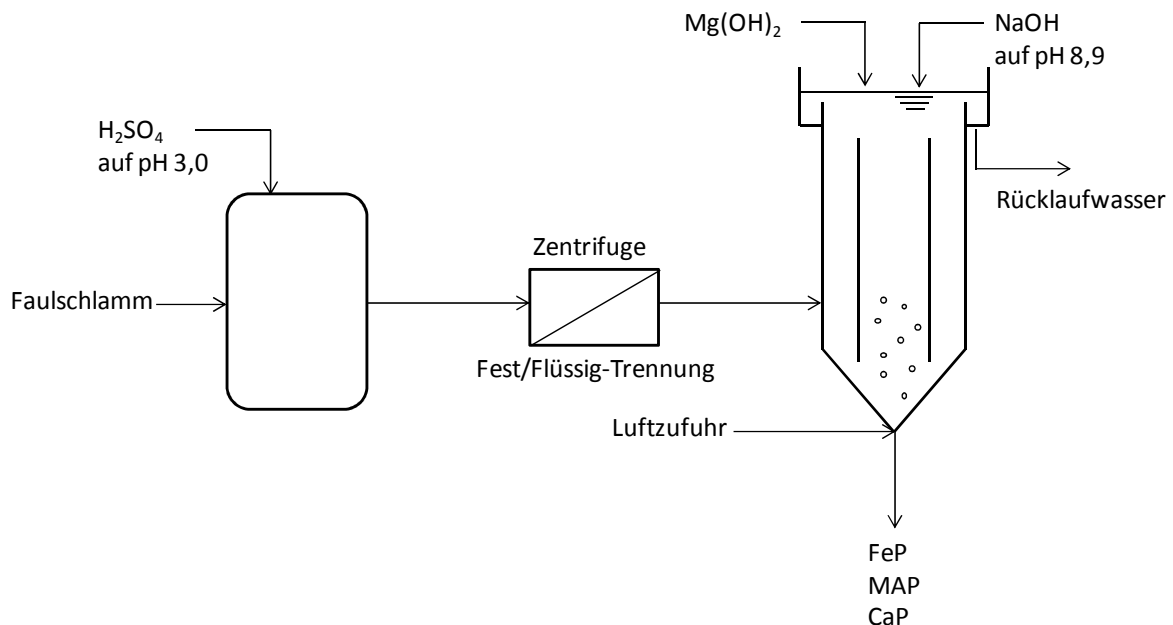


Abb. 7.5: Fließbild der untersuchten Verfahrenskombination in Szenario 1c

Die Jahreskosten für das Szenario 1c sowie die sich für den Kläranlagenbetrieb ergebenden Ersparnisse sind in Tab. 7.11 zusammengefasst. In Tab. 7.12 werden die Produktionskosten angegeben. Die Investitionskosten fallen aufgrund des Wegfalls eines Chemikalienbehälters (für Natriumsulfid) im Vergleich zu Szenario 1b geringer aus. Die Energie- und Personalkosten bleiben unverändert. Dahingegen verringern sich die Betriebskosten aufgrund der fehlenden Natriumsulfidzugabe jährlich um 51.690 €, so dass sich die Produktionskosten insgesamt auf 543 €/Mg belaufen. Das bedeutet, dass sich die Kosten für die Herstellung des Fällprodukts durch den Verzicht auf eine sulfidische Fixierung des Eisens um 440 € pro Tonne verringern lassen. Zu bedenken ist dabei jedoch, dass sich die Eisenionen, die in der Extraktion nicht fixiert werden, anschließend größtenteils im Fällprodukt befinden werden. Im Hinblick auf eine landwirtschaftliche Verwertung würde sich somit vermutlich der Wert des hergestellten Düngemittels verringern. Da jedoch derzeit für nährstoffhaltige Produkte, die aus Abwässern und Klärschlämmen zurückgewonnen werden, kein regulärer Markt vorhanden ist, kann nicht kalkuliert werden, wie hoch der genannte Wertverlust ausfallen würde. Falls nur der Phosphoranteil des Fällprodukts betrachtet wird und die Verfahrenskosten auf die zu-

rückgewonnene Phosphorfracht bezogen werden, führt die unter Szenario 1c untersuchte Verfahrensweise zu einer deutlichen Kosteneinsparung.

Tab. 7.11: Jahreskosten und Ersparnisse für Szenario 1c

| | |
|--|--------------------|
| <u>Investitionskosten</u> | |
| 1. Bautechnik (BT) | 165.900 € |
| 2. Maschinentechnik (MT) | 36.000 € |
| 3. EMSR-Technik (EMSRT) | 16.200 € |
| 4. Ingenieurleistung (IL) | 21.810 € |
| 5. Nebenkosten (NK) | 11.186 € |
| Summe Investitionskosten | 251.096 € |
| <u>Jahreskosten</u> | |
| 1. Kapitalkosten | |
| Investitionen BT + NK + 40 % IL (221.576 €) | 13.672 €/a |
| Investitionen EMSRT + 60 % IL (62.348 €) | 8.049 €/a |
| Summe Kapitalkosten | 21.721 €/a |
| 2. Betriebskosten | |
| a) Energie | 9.413 €/a |
| b) Betriebsmittel | |
| Kosten H ₂ SO ₄ (96 %) | 15.444 €/a |
| Kosten NaOH (40 %) | 24.531 €/a |
| Kosten Mg(OH) ₂ | 4.813 €/a |
| Summe Betriebsmittelkosten | 44.787 €/a |
| c) Personalkosten | 69.000 €/a |
| d) Unterhalt und Instandhaltung | 5.406 €/a |
| Summe Jahreskosten | 150.327 €/a |
| <u>Ersparnisse</u> | |
| 1. Einsparung bei den Entsorgungskosten | 27.375 €/a |
| 2. Einsparungen beim Polymerverbrauch | 39.946 €/a |
| 3. Einsparung bei der Rückbelastung | 18.815 €/a |
| Summe Ersparnisse | 86.135 €/a |

Tab. 7.12: Produktionskosten für Szenario 1c

| | |
|--|-----------------|
| Summe Jahreskosten abzüglich Ersparnisse | 64.192 €/a |
| Produktion MAP + CaP | 118,2 Mg/a |
| Produktionskosten | 543 €/Mg |

7.3.1.4 Szenario 1d: Chemische Extraktion ohne Eisenfixierung und anschließende Nährstoffkristallisation mit Meerwasser

Szenario 1d ist bis auf das Fällmittel, das für die MAP-Fällung eingesetzt wird, identisch mit Szenario 1c. In der hier untersuchten Verfahrensweise soll aufgeschlüsselt werden, in welchem Umfang sich die Produktionskosten durch den Einsatz des Meerwassers weiter verringern lassen. Die Kostenkalkulation für dieses Szenario setzt dabei einen küstennahen Kläranlagenstandort voraus.

Szenario 1d besteht aus den Verfahrensstufen

- chemische Extraktion des Faulschlammes bei pH 3 und
- Kristallisationsreaktor zur Nährstofffällung mittels Meerwasser

und wird in Abb. 7.6 schematisch dargestellt.

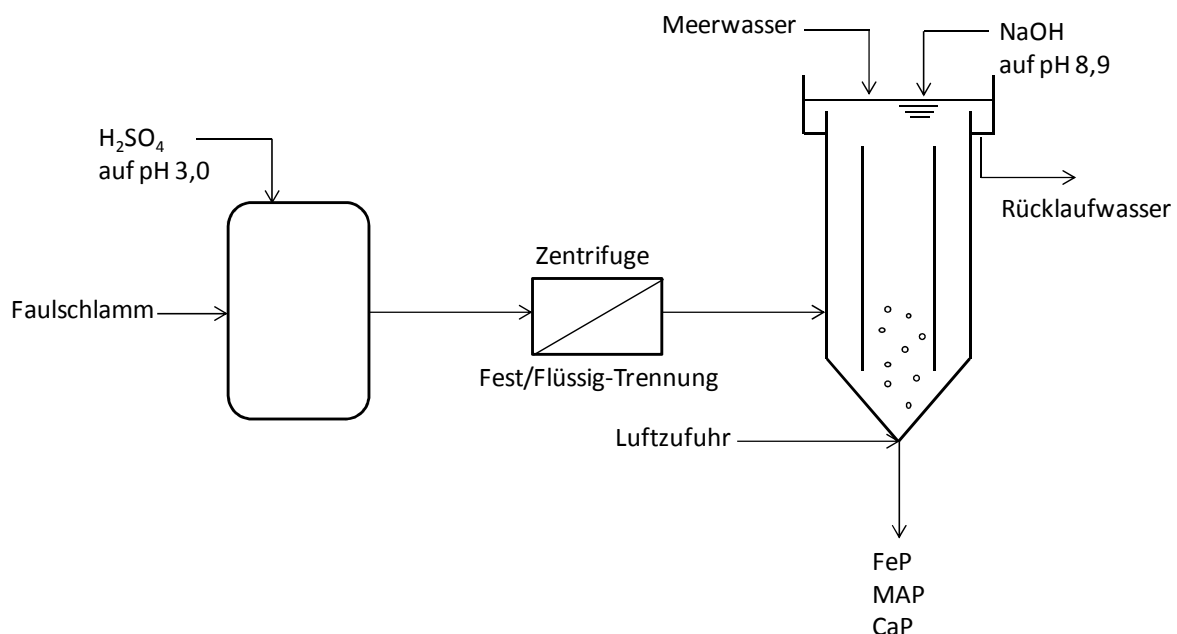


Abb. 7.6: Fließbild der untersuchten Verfahrenskombination in Szenario 1d

Da sich die Kosten für dieses Szenario insgesamt nur geringfügig von den Kosten des Szenarios 1c (vgl. Tab. 7.11) unterscheiden, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte tabellarische Zusammenstellung verzichtet. Bei der Kalkulation der Betriebsmittel werden aufgrund der Meerwasserverfügbarkeit keine zusätzlichen Kosten für Fällmittel angesetzt. Die jährlichen Betriebsmittelkosten verringern sich somit um 4.800 €. Stattdessen werden die Kosten für die Verwendung des Meerwassers bei den Energiekosten berücksichtigt, die sich aus dem Pumpeneinsatz ergeben. Folglich erhöhen sich die Energiekosten auf 9.842 €/a. Die Investitionskosten verändern sich im Vergleich zu Szenario 1c nicht, da die Behälter und Pumpen, die für den Magnesiumhydroxideinsatz bereits berücksichtigt wurden, für den Meerwassereinsatz übernommen werden. Insgesamt

samt verringern sich die Produktionskosten infolge der Meerwasserverwendung von 543 €/Mg auf 506 €/Mg (im Vergleich zu Szenario 1c).

7.3.2 Szenario 2: Biologische Phosphorrücklösung mittels mikrobieller Eisenreduktion und anschließende Nährstoffkristallisation

In Szenario 1 wurden die Produktionskosten für die chemische Nährstoffremobilisierung und anschließende -rückgewinnung aus Faulschlämmen kalkuliert. In den Szenarien 2 und 3 soll nun überprüft werden, ob die Remobilisierung aus Überschussschlämmen und somit die Rückgewinnung vor der Schlammfäulung eventuell zu geringeren Produktionskosten führen. Da die Kostenkalkulation in Szenario 1b ergab, dass die Kristallisation der Nährstoffe gegenüber der Fällung zu geringeren Jahreskosten führt, wird diese für die folgenden beiden Szenarien als Rückgewinnungsstufe eingesetzt.

Szenario 2 besteht aus den Verfahrensstufen

- Phosphorrücklösung aus ÜSS mittels mikrobieller Eisenreduktion und
- Nährstoffkristallisation mittels Magnesium- bzw. Calciumhydroxid

und wird in Abb. 7.7 schematisch dargestellt.

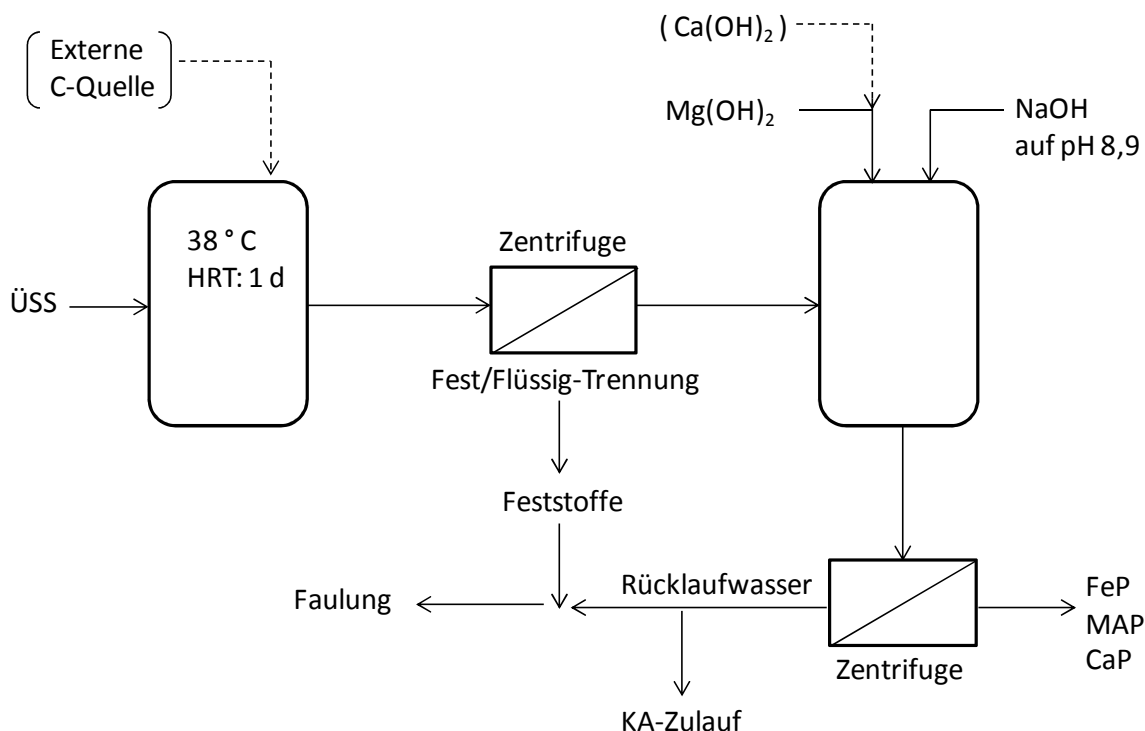


Abb. 7.7: Fließbild der untersuchten Verfahrenskombination in Szenario 2

Für die Kostenkalkulationen des Szenario 2 wird vorausgesetzt, dass die Kläranlage, auf der die Verfahrenstechnik installiert werden soll, bereits über eine anaerobe Schlammfäulungsstufe verfügt. Da während der Schlammfäulung trotz des Eigenenergieverbrauchs der Faulung in der Regel ein Überschuss thermischer Energie produziert

wird, soll für die Beheizung des in Abb. 7.7 dargestellten Inkubationsreaktors kein zusätzlicher thermischer Energiebedarf angesetzt werden. Der beheizte Überschussschlamm soll nach einer 24stündigen, anaeroben Inkubation ohnehin der Faulungsanlage zugeführt werden, so dass die geringen Wärmeverluste, die durch die installierte Verfahrenstechnik auftreten, vernachlässigt werden können. Der Überschussschlamm soll bei 38 °C inkubiert und vor diesem Prozess auf einen TR-Gehalt von 3,8 g/kg eingedickt werden. Dabei wird auf die Zugabe externer Kohlenstoffquellen verzichtet. Somit wird davon ausgegangen, dass etwa eine 60%ige Phosphorrücklöserate durch die mesophil anaerobe Inkubation erreicht wird. Diese Rücklöserate wurde unter Laborbedingungen ohne externe Kohlenstoffzugabe erzielt. Für die Fest/Flüssig-Trennung nach der Inkubation wird eine Zentrifuge vorgesehen. Desweiteren wird für die Kalkulationen angenommen, dass der Überschussschlamm auf eine TR-Konzentration von maximal 15 % entwässert wird, so dass eine Beförderung des Schlamms in den Faulturm problemlos durchgeführt werden kann. Aufgrund des niedrigen Feststoffgehalts wird angenommen, dass 15 % der zuvor rückgelösten Phosphorfracht während dieser Fest/Flüssig-Trennung zusammen mit den Feststoffen aus dem Prozessstrom abgetrennt werden. Anschließend soll das Zentratwasser des behandelten Überschussschlammes einem Kristallisationsreaktor zugeführt werden, in dem durch eine Magnesiumhydroxidzugabe und eine pH-Wert-Anhebung auf pH 8,5 eine MAP-Kristallisation initiiert wird. Der Natronlaugeverbrauch für die Anhebung des pH-Wertes von pH 5 auf 8,5 wurde experimentell bestimmt und betrug 2,1 ml Natronlauge (40 %)/l ÜSS. Der anaerobe Inkubationsreaktor wird für die Kostenkalkulation ähnlich wie ein Faulbehälter betrachtet. Für die Kalkulation der Investitionskosten des Inkubationsreaktors wurden die Angaben von BECKEREIT [9] mit Preisindizes des STATISTISCHEN BUNDESAMTS [106] (für den Neubau von Ortskanälen) an das Preisniveau des Jahres 2011 angepasst.

Bei den Investitionskosten wird berücksichtigt, dass im Vergleich zu den Szenarien zuvor ein kleinerer Volumenstrom behandelt werden muss. So wurden die Kosten für den Kristallisationsreaktor, die Zentrifuge sowie die unterschiedlichen Behälter entsprechend reduziert. Die Energieverbräuche der einzelnen Aggregate wurden ebenfalls angepasst. Wie der Tab. 7.13 zu entnehmen, belaufen sich die erforderlichen Investitionskosten für die Umsetzung der mikrobiellen Phosphorrücklösung aus Überschussschlämmen sowie der anschließenden Nährstoffkristallisation auf insgesamt 563.108 €. Somit liegen sie deutlich höher als die Investitionskosten der Szenarien, bei denen die Kosten der chemischen Extraktion des Faulschlamms kalkuliert wurden. Die in Szenario 2 untersuchte Verfahrenskombination muss auf der betroffenen Kläranlage als eine separate Stufe installiert werden und kann nur bedingt auf bestehende Infrastruktur zurückgreifen. Daher muss z. B. neben dem bestehenden Entwässerungsaggregat der Schlammfaulung eine zusätzliche Zentrifuge installiert werden, die nach der mikrobiellen Phosphorrücklösung zur Fest/Flüssig-Trennung eingesetzt wird. Diese und der wärmeisolierte Inkubationsre-

aktor sind hauptsächlich für die höheren Investitionskosten in diesem Szenario verantwortlich.

Tab. 7.13: Investitionskosten für Szenario 2

| <u>1. Bautechnik (BT)</u> | Einheit | Einheitspreis | |
|---|--------------------|---------------|------------------|
| Anaerober Inkubationsreaktor | 130 m ³ | 1.166 € | 151.580 € |
| Vorlagebehälter Schlamm | 20 m ³ | 300 € | 6.000 € |
| Vorlagebehälter Zentratwasser | 20 m ³ | 300 € | 6.000 € |
| Speicher NaOH | 15 m ³ | 400 € | 6.000 € |
| Speicher Mg(OH) ₂ | 5 m ³ | 300 € | 1.500 € |
| Kristallisationsreaktor (MAP) | 1 Stück | 80.000 € | 80.000 € |
| Entwässerungscontainer | 1 Stück | 4.000 € | 4.000 € |
| Summe | | | 255.080 € |
| <u>2. Maschinentechnik (MT)</u> | | | |
| Beschickungspumpe Chemikalien | 2 Stück | 3.000 € | 6.000 € |
| Zentrifuge | 1 Stück | 140.000 € | 140.000 € |
| Beschickungspumpe Prozessstrom | 2 Stück | 6.000 € | 12.000 € |
| Dosierstation | 3 Stück | 1.500 € | 4.500 € |
| Summe | | | 162.500 € |
| <u>3. EMSR-Technik (EMSRT)</u> | | | |
| Installation (x % von MT) | 25 % | | 40.625 € |
| Anlagenverkabelung (x % von MT) | 20 % | | 32.500 € |
| Summe | | | 73.125 € |
| <u>4. Ingenieurleistung (IL)</u> | | | |
| (x % von BT+MT+EMSRT) | 10 % | | 49.071 € |
| Summe | | | 49.071 € |
| <u>5. Nebenkosten (NK)</u> | | | |
| pauschal x % auf vorstehende Pos. | 5 % | | 23.333 € |
| Summe Invest | | | 563.108 € |

Tab. 7.14 zeigt die aus den Investitions- und Betriebskosten errechneten Jahreskosten für Szenario 2. Die sich für den Kläranlagenbetrieb ergebenden Ersparnisse sind in Tab. 7.15, die errechneten Produktionskosten in Tab. 7.16 zusammengefasst.

Tab. 7.14: Jahreskosten für Szenario 2

| <u>1. Kapitalkosten</u> | Einheit | Jahreskosten |
|---|------------------------------------|--------------------|
| Investitionen BT + NK + 40 % IL | 298.041 [€] | 21.930 €/a |
| Investitionen EMSRT + 60 % IL | 265.067 [€] | 32.680 €/a |
| | | 54.611 €/a |
| <hr/> | | |
| <u>2. Betriebskosten</u> | | |
| a) Energie | Verbrauch | |
| Beschickungspumpen Chemikalien | 0,2 kW 1.314 kWh/a | 131 €/a |
| Zentrifuge | 5,0 kW 43.800 kWh/a | 4.380 €/a |
| Rührwerk u. Pumpen | 3,0 kW 26.280 kWh/a | 2.628 €/a |
| Rezirkulation und Beschickung KR | 1,0 kW 8.760 kWh/a | 876 €/a |
| CO ₂ -Strippung | 130,0 W/m ³ 2.467 kWh/a | 247 €/a |
| Strompreis | 0,1 €/kWh | |
| Summe | | 8.262 €/a |
| b) Betriebsmittel | | |
| Verbrauch NaOH (40 %) | 40 m ³ /a | |
| spez. Kosten NaOH (40 %) | 103 €/m ³ | |
| Gesamtkosten NaOH (40 %) | | 4.105 €/a |
| Verbrauch Mg(OH) ₂ (50 %) | 42 m ³ /a | |
| spez. Kosten Mg(OH) ₂ | 220 €/m ³ | |
| Gesamtkosten Mg(OH) ₂ | | 9.266 €/a |
| spez. Verbrauch FHM F/F-Trennung | 5 kg WS/Mg TR | |
| Verbrauch FHM | 902 Mg/a | |
| spez. Kosten FHM | 4 €/kg WS | |
| Gesamtkosten FHM | | 3.606 €/a |
| Summe | | 16.977 €/a |
| <hr/> | | |
| <u>3. Personalkosten</u> | | |
| Kosten | 4.600 €/Monat | |
| Personalbedarf | 1 | |
| Summe | | 55.200 €/a |
| <hr/> | | |
| <u>4. Unterhalt und Instandhaltung</u> | | |
| pauschal x % vom Invest für BT | 2,0 % | 5.102 €/a |
| pauschal x % vom Invest für MT | 4,0 % | 6.500 €/a |
| pauschal x % vom Invest für EMSRT | 4,0 % | 2.925 €/a |
| Summe | | 14.527 €/a |
| <hr/> | | |
| Summe Jahreskosten | | 149.577 €/a |

Tab. 7.15: Ersparnisse für Szenario 2

1. Einsparung bei den Entsorgungskosten

| | | |
|---------------------------------|----------|-------------------|
| spez. Schlamm Entsorgungskosten | 250 €/Mg | |
| Reduzierung der Feststoffmenge | 49 Mg/a | |
| Summe | | 12.184 €/a |

2. Einsparung der Rückbelastung

| | | |
|------------------------------|-------------|-------------------|
| eliminierte P-Fracht | 2.961 kg/a | |
| spez. Reinigungskosten für P | 3,45 €/kg P | |
| eliminierte N-Fracht | 5.342 kg/a | |
| spez. Reinigungskosten für N | 0,74 €/kg N | |
| Summe | | 14.168 €/a |

Summe Ersparnisse 26.353 €/a

Tab. 7.16: Produktionskosten für Szenario 2

| | |
|--|-------------------|
| Summe Jahreskosten abzüglich Ersparnisse | 123.224 €/a |
| Produktion MAP + FeP | 93,7 Mg/a |
| Produktionskosten | 1.315 €/Mg |

In Bezug auf die Qualität des zurückgewonnenen Produkts kann Szenario 2 mit Szenario 1c verglichen werden. In beiden Szenarien enthält das Fällprodukt neben Magnesiumammoniumphosphat (MAP) auch eine signifikante Menge Eisen(III)phosphat (FeP), wobei angenommen wird, dass das hergestellte Produkt etwa einen 30%igen Eisen(III)phosphatanteil aufweist.

Da in Szenario 2 nur der Überschussschlamm zur Nährstoffrückgewinnung herangezogen wird, verringert sich die produzierte Fällproduktmenge im Vergleich zu Szenario 1c auf insgesamt 93,7 Mg/a. Der Personalbedarf verringert sich aufgrund des kleineren Volumenstroms und der kleineren Anlage ebenfalls. Der Chemikalieneinsatz beschränkt sich auf den Natronlauge- sowie Magnesiumhydroxideinsatz und ist daher im Vergleich zu den zuvor untersuchten Verfahrenskombinationen mit etwa 17.000 €/a deutlich niedriger.

Trotz der höheren Investitionskosten in Szenario 2 liegen die Jahreskosten aufgrund der erläuterten, niedrigeren Betriebskosten in gleicher Größenordnung wie in Szenario 1c. Dennoch sind die Produktionskosten im Vergleich mit 1.315 € um 772 €/Mg höher. Dies liegt zum einen an der kleineren Produktionsmenge und zum anderen an den geringeren Ersparnissen, die durch die Umsetzung des untersuchten Szenarios auf der Kläranlage zu erwarten wären. Bei den Szenarien zuvor konnten durch die Verbesserung der Schlamm entwässerungseigenschaften (infolge der chemischen Behandlung) jährlich bis zu 40.000 € beim Flockungshilfsmittelverbrauch eingespart werden. Da jedoch in diesem Szenario die Schlammfäulung erst im Anschluss der Nährstoffrückge-

winnung stattfindet, kann keine Verringerung des Flockungshilfsmittelbedarfs erwartet werden. Aufgrund der zusätzlichen Entwässerung ergibt sich sogar insgesamt ein höherer Bedarf. Die jährlichen Phosphor- und Eisenfrachten, die aus dem Überschussschlamm zurückgelöst werden, finden als Ersparnisse bei den Schlamm Entsorgungskosten Berücksichtigung. Somit ergibt sich eine Verringerung der zu entsorgenden Feststoffmenge um 49 Mg/a. Da aus dem Überschussschlamm nur Eisen und Phosphor zurückgelöst werden, fällt die Ersparnis im Vergleich zu einer Faulschlammextraktion geringer aus, bei der auch andere Stoffe, wie z. B. Calcium und Magnesium, in Lösung gehen.

Im vorgestellten Szenario 2 wurde eine mögliche Kohlenstoffdosierung, welche die erreichbare Phosphorrücklöserate um 10 Prozentpunkte erhöhen würde, nicht berücksichtigt, da die externe Kohlenstoffquelle zusätzlich Kosten verursachen würde. Falls jedoch am Kläranlagenstandort in einem naheliegenden Industriebetrieb, wie z. B. in einer Molkerei, Abwässer oder Abfälle mit hohem, leicht verfügbarem Kohlenstoffanteil anfallen, könnten diese kostengünstig zur Erhöhung der mikrobiellen Phosphorrücklösung eingesetzt werden. Falls die externe Kohlenstoffquelle kostenneutral einem Betrieb abgenommen werden kann, können die Produktionskosten bis auf 1.102 €/Mg reduziert werden. Falls ebenfalls Meerwasser zur Verfügung steht, können die Produktionskosten um weitere 100 €/Mg verringert werden.

Zusammenfassend für Szenario 2 wird festgehalten, dass die mikrobielle Phosphorrücklösung im Vergleich zu der chemischen Rücklösung aufgrund des fehlenden Säureeinsatzes zu deutlich niedrigeren Betriebskosten führt. Die Kapitalkosten liegen in der gleichen Größenordnung. Dennoch fallen die Produktionskosten aufgrund der geringeren Produktausbeute sowie der niedrigeren, zu erwartenden Ersparnisse höher aus.

7.3.3 Szenario 3: Phosphorrücklösung mittels Thermodruckhydrolyse und anschließende Nährstoffkristallisation

Das betrachtete Szenario besteht aus den Verfahrensstufen

- Phosphorrücklösung aus ÜSS durch Thermodruckhydrolyse und
- Nährstofffällung mittels Magnesiumhydroxid

und wird in Abb. 7.8 schematisch dargestellt.

Als Rücklösungsrate wird in Szenario 3 angenommen, dass infolge der Thermodruckhydrolyse eine 40%ige Phosphorrücklösung aus dem Überschussschlamm erreicht wird. Diese entspricht der in Laboruntersuchungen ermittelten, maximalen Rücklösung. Zudem wird angenommen, dass für die Anhebung des pH-Werts von pH 7 auf 8,5 1,2 ml Natronlauge (40 %)/l ÜSS verbraucht werden. Die in Szenario 2 erläuterten Annahmen zur Schlamm entwässerung gelten ebenfalls für Szenario 3. Auch in diesem

Szenario werden die Kosten für den Kristallisationsreaktor, die Zentrifuge und die unterschiedlichen Behälter sowie die Energieverbräuche aufgrund des kleineren Volumenstroms (im Vergleich zu Szenario 1) entsprechend reduziert.

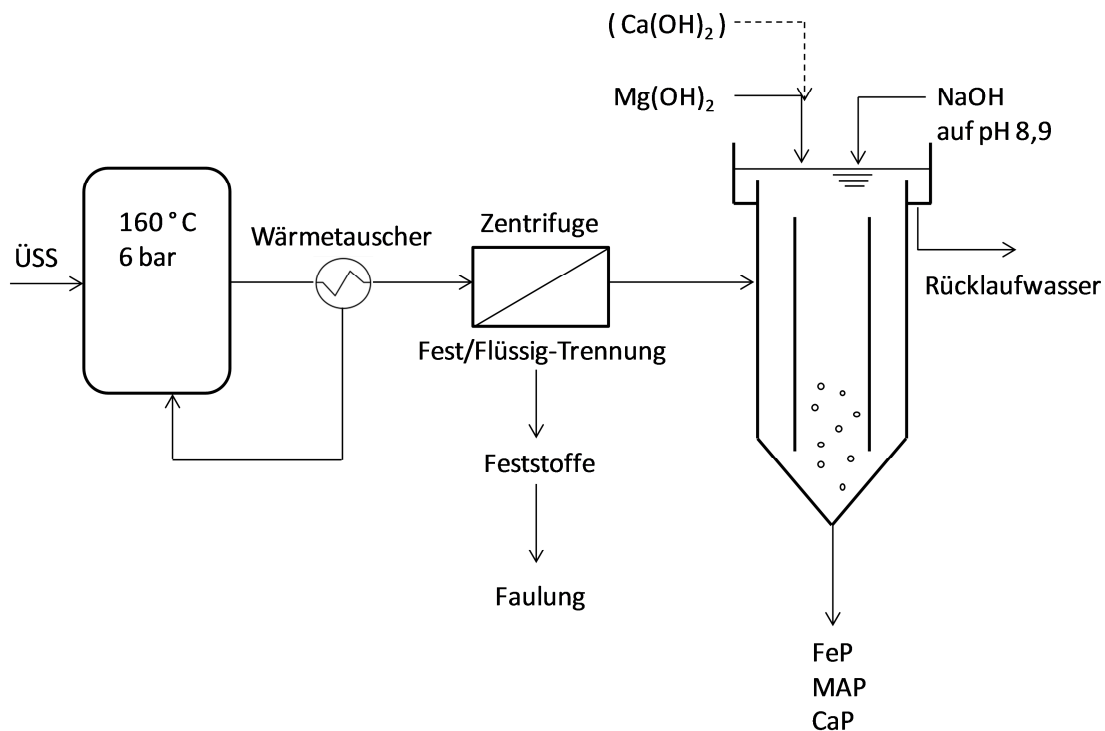


Abb. 7.8: Fließbild der untersuchten Verfahrenskombination in Szenario 3

In Tab. 7.17 sind die Investitionskosten für das betrachtete Szenario 3 angegeben. Der zu behandelnde Volumenstrom entspricht dem in Szenario 2, so dass die Behälterdimensionen und erforderlichen Aggregate überwiegend übernommen werden können. Da jedoch hier kein wärmeisolierter Reaktor benötigt wird, fallen die Investitionskosten entsprechend geringer aus. Insgesamt ist für die Umsetzung der Nährstoffrückgewinnung im Anschluss einer Thermodruckhydrolyse im vorliegenden Fallbeispiel eine Investition von 385.555 € erforderlich.

Wie in Tab. 7.17 zu erkennen, fallen die Jahreskosten ebenfalls geringer aus als in Szenario 2. Neben dem niedrigeren Investitionsvolumen ist dafür hauptsächlich der geringere Betriebsmittelbedarf verantwortlich. Da in diesem Szenario durch den Rücklösungsschritt keine pH-Wert-Verschiebung hervorgerufen wird, ist der Natronlaugeverbrauch für die Nährstoffkristallisation im Vergleich zu anderen Szenarien geringer. Die Ersparnisse, die sich für den Kläranlagenbetrieb ergeben würden, fallen jedoch, wie in Tab. 7.19 zu sehen, mit etwa 12.000 €/a ebenfalls geringer aus. Verantwortlich dafür ist die kleinere Produktionsmenge, die sowohl die Einsparungen bei der Kläranlagenrückbelastung als auch die Ersparnisse infolge der zu entsorgenden Feststoffmenge negativ beeinflusst. Die geringere Jahresproduktion ist schließlich auch der Grund für die höheren Produktionskosten. Im Vergleich zu Szenario 2 fallen hier mit 1.764 €/Mg etwa um

450 € höhere Kosten pro Tonne Produktion an (Tab. 7.20). Falls die in diesem Szenario untersuchte Nährstoffrückgewinnung an einem küstennahen Standort umgesetzt würde und Meerwasser kostenneutral zur Verfügung stünde, könnten die Produktionskosten auf 1.680 €/Mg reduziert werden. Die Phosphorrücklösung mittels Thermodruckhydrolyse führt im Vergleich zu der chemischen oder mikrobiellen Rücklösung zu deutlich niedrigeren Betriebskosten. Der Chemikalieneinsatz in diesem Szenario 3 ist unter den in dieser Arbeit betrachteten Szenarien am geringsten. Dennoch sind die Produktionskosten, ähnlich wie in Szenario 2, aufgrund der geringeren Produktausbeute sowie der niedrigeren zu erwartenden Ersparnisse höher als die Kosten der Szenarien zuvor.

Tab. 7.17: Investitionskosten für Szenario 3

| <u>1. Bautechnik (BT)</u> | Einheit | Einheitspreis | |
|---|-------------------|---------------|------------------|
| Vorlagebehälter Schlamm | 20 m ³ | 300 € | 6.000 € |
| Vorlagebehälter Zentratwasser | 20 m ³ | 300 € | 6.000 € |
| Speicher NaOH | 15 m ³ | 400 € | 6.000 € |
| Speicher Mg(OH) ₂ | 5 m ³ | 300 € | 1.500 € |
| Kristallisationsreaktor (MAP) | 1 Stück | 80.000 € | 80.000 € |
| Entwässerungscontainer | 1 Stück | 4.000 € | 4.000 € |
| Summe | | | 103.500 € |
| <hr/> | | | |
| <u>2. Maschinentechnik (MT)</u> | | | |
| Beschickungspumpe Chemikalien | 2 Stück | 3.000 € | 6.000 € |
| Zentrifuge | 1 Stück | 140.000 € | 140.000 € |
| Beschickungspumpe Prozessstrom | 2 Stück | 6.000 € | 12.000 € |
| Dosierstation | 2 Stück | 1.500 € | 3.000 € |
| Summe | | | 161.000 € |
| <hr/> | | | |
| <u>3. EMSR-Technik (EMSRT)</u> | | | |
| Installation (x % von MT) | 25 % | | 40.250 € |
| Anlagenverkabelung (x % von MT) | 20 % | | 32.200 € |
| Summe | | | 72.450 € |
| <hr/> | | | |
| <u>4. Ingenieurleistung (IL)</u> | | | |
| (x % von BT+MT+EMSRT) | 10 % | | 33.695 € |
| Summe | | | 33.695 € |
| <hr/> | | | |
| <u>5. Nebenkosten (NK)</u> | | | |
| pauschal x % auf vorstehende Pos. | 5 % | | 14.910 € |
| <hr/> | | | |
| Summe Invest | | | 385.555 € |

Tab. 7.18: Jahreskosten für Szenario 3

| <u>1. Kapitalkosten</u> | Einheit | Jahreskosten | |
|--|------------------------|--------------|--------------------|
| Investitionen BT + NK + 40 % IL | 131.888 [€] | | 9.705 €/a |
| Investitionen EMSRT + 60 % IL | 253.667 [€] | | 31.275 €/a |
| | | | 40.979 €/a |
| <hr/> | | | |
| <u>2. Betriebskosten</u> | | | |
| a) Energie | | Verbrauch | |
| Beschickungspumpen Chemikalien | 0,2 kW | 1.314 kWh/a | 131 €/a |
| Zentrifuge | 5,0 kW | 43.800 kWh/a | 4.380 €/a |
| Rezirkulation und Beschickung KR | 1,0 kW | 8.760 kWh/a | 876 €/a |
| CO ₂ -Strippung | 130,0 W/m ³ | 2.467 kWh/a | 247 €/a |
| Rührwerk u. Pumpen | 3,0 kW | 26.280 kWh/a | 2.628 €/a |
| Strompreis | 0,1 €/kWh | | |
| Summe | | | 8.262 €/a |
| b) Betriebsmittel | | | |
| Verbrauch NaOH (40 %) | 23 m ³ /a | | |
| spez. Kosten NaOH (40 %) | 103 €/m ³ | | |
| Gesamtkosten NaOH (40 %) | | | 2.346 €/a |
| Verbrauch Mg(OH) ₂ (50 %) | 27 m ³ /a | | |
| spez. Kosten Mg(OH) ₂ | 220 €/m ³ | | |
| Gesamtkosten Mg(OH) ₂ | | | 6.016 €/a |
| spez. Verbrauch FHM F/F-Trennung | 5 kg WS/Mg TR | | |
| Verbrauch FHM | 902 Mg/a | | |
| spez. Kosten FHM | 4 €/kg WS | | |
| Gesamtkosten FHM | | | 3.606 €/a |
| Summe | | | 11.968 €/a |
| <hr/> | | | |
| <u>3. Personalkosten</u> | | | |
| Kosten | 4.600 €/Monat | | |
| Personalbedarf | 1 | | |
| Summe | | | 55.200 €/a |
| <hr/> | | | |
| <u>4. Unterhalt und Instandhaltung</u> | | | |
| pauschal x % vom Invest für BT | 2,0 % | | 2.070 €/a |
| pauschal x % vom Invest für MT | 4,0 % | | 6.440 €/a |
| pauschal x % vom Invest für EMSRT | 4,0 % | | 2.898 €/a |
| Summe | | | 11.408 €/a |
| <hr/> | | | |
| Summe Jahreskosten | | | 127.817 €/a |

Tab. 7.19: Ersparnisse für Szenario 3

1. Einsparung bei den Entsorgungskosten

| | | |
|---------------------------------|----------|------------------|
| spez. Schlamm Entsorgungskosten | 250 €/Mg | |
| Reduzierung der Feststoffmenge | 32 Mg/a | |
| Summe | | 8.123 €/a |

2. Einsparung der Rückbelastung

| | | |
|------------------------------|-------------|------------------|
| eliminierte P-Fracht | 1.974 kg/a | |
| spez. Reinigungskosten für P | 3,45 €/kg P | |
| eliminierte N-Fracht | 3.562 kg/a | |
| spez. Reinigungskosten für N | 0,74 €/kg N | |
| Summe | | 9.446 €/a |

Summe Ersparnisse 17.568 €/a

Tab. 7.20: Produktionskosten für Szenario 3

| | |
|--|-------------------|
| Summe Jahreskosten abzüglich Ersparnisse | 110.249 €/a |
| Produktion MAP | 62,5 Mg/a |
| Produktionskosten | 1.764 €/Mg |

7.4 Zusammenfassende Bewertung der Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

In Kapitel 5 und 6 wurden labor- bzw. großtechnische Untersuchungsergebnisse unterschiedlicher Verfahrenstechniken vorgestellt, welche zur Nährstoffrückgewinnung aus kommunalen Klärschlämmen eingesetzt werden können. Jene Verfahrenstechniken, deren technische Umsetzbarkeit nachgewiesen werden konnte, wurden schließlich in einem Fallbeispiel einer Kostenkalkulation unterzogen. Das Ziel dabei war die technisch untersuchten Verfahrensstufen zu jeweils gesamtheitlichen Nährstoffrückgewinnungskonzepten zu kombinieren, wirtschaftlich zu bewerten und miteinander zu vergleichen. Dazu wurden die einzelnen Verfahrenstechniken in mehreren Szenarien zu unterschiedlichen Anlagenkonfigurationen zusammengestellt. Als Ergebnis und Vergleichsgröße wurden in allen Szenarien Produktionskosten errechnet, die jeweils infolge der betrachteten Verfahrenskombination für die Herstellung eines landwirtschaftlich verwertbaren Nährstoffrecyclingprodukts anfallen würden. In Tab. 7.21 sind die in den einzelnen Szenarien eingesetzten Schlammengen, Rücklöse- und Rückgewinnungsraten sowie errechnete Produktionsmengen bzw. -kosten zusammengefasst.

Tab. 7.21: Zusammenfassende Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen

| | Szenario 1a | Szenario 1b | Szenario 1c | Szenario 1d | Szenario 2 | Szenario 3 |
|--------------------------------------|---|--|--|--|--|--|
| | Chemische Extraktion, Eisenfixierung, Nährstoffällung | Chemische Extraktion, Eisenfixierung, Nährstoffkristallisation | Chemische Extraktion, Nährstoffkristallisation | Chemische Extraktion, Nährstoffkristallisation m. Meerwasser | Mikrobielle Phosphorrücklösung, Nährstoffkristallisation | Phosphorrücklösung mittels TDH, Nährstoffkristallisation |
| Eingesetzter Schlammtyp | Faulschlamm | Faulschlamm | Faulschlamm | Faulschlamm | Überschusschlamm | Überschusschlamm |
| Volumenstrom | 110 m ³ /d | 110 m ³ /d | 110 m ³ /d | 110 m ³ /d | 65 m ³ /d | 65 m ³ /d |
| pH-Wert während der Rücklösung | pH 3 | pH 3 | pH 3 | pH 3 | pH 5 | pH 7,5 |
| P-Rücklösung | 62 % | 62 % | 62 % | 62 % | 60 % | 40 % |
| P-Rückgewinnung bezogen auf P-Zulauf | 58 % | 58 % | 58 % | 58 % | 50,7 % | 33,8 % |
| Zusammensetzung des Produkts | MAP + CaP | MAP + CaP | MAP + CaP + FeP | MAP + CaP + FeP | MAP + FeP | MAP |
| Produktionsmenge | 118,2 Mg/a | 118,2 Mg/a | 118,2 Mg/a | 118,2 Mg/a | 94 Mg/a | 62 Mg/a |
| Produktionskosten | 1.390 €/Mg | 983 €/Mg | 543 €/Mg | 506 €/Mg | 1.315 €/Mg | 1.764 €/Mg |

In den Szenarien 1a bis 1d verändern sich die jährlich erzeugten Produktionsmengen nicht. Jedoch ändert sich die Produktzusammensetzung, da in Szenario 1c und 1d keine Eisenfixierung stattfindet und somit im erzeugten Fällprodukt neben Magnesiumammonium- und Calciumphosphat auch Eisenphosphat gebunden wird. Da die molare Masse (bezogen auf Phosphor) des Calciumphosphats (155 g/mol P) etwa der des Eisenphosphats (151 g/mol P) entspricht, wird näherungsweise davon ausgegangen, dass sich die Masse des produzierten Fäll- bzw. Kristallisationsprodukts nicht signifikant verändert. In den Szenarien 2 und 3 sind sowohl die Produktionsmengen als auch die Produktzusammensetzungen unterschiedlich. Die maximal erreichbare Phosphorrücklösung liegt in Szenario 2 höher als in Szenario 3, wodurch auch eine höhere Produktion stattfindet. In Szenario 3 findet die Phosphorrücklösung infolge einer Thermodruckhydrolyse statt, bei der aus dem Schlamm keine Metalle zurückgelöst werden. Da keine pH-Wert-Veränderung stattfindet, werden Schwermetalle ebenfalls nicht in die Flüssigphase überführt. Somit ist es möglich, Phosphorionen gezielt aus der Flüssigphase zu separieren. Daher stellt Szenario 3 unter den betrachteten Szenarien die einzige Verfahrensvariante dar, in der reines MAP produziert werden kann. Falls zur Fällung Calciumsalze verwendet werden, ist eine Calciumphosphatproduktion ebenfalls möglich.

Da sich die Zusammensetzung der erzeugten Produkte jeweils in Szenario 1a und 1b bzw. 1c und 1d entsprechen, eignen sich diese Szenarien gut für einen Vergleich. Die

Produktionskosten der anderen Szenarien miteinander zu vergleichen, stellt sich aufgrund der unterschiedlichen Produktzusammensetzungen schwieriger dar. Eisenphosphat weist im Vergleich zu Magnesiumammoniumphosphat eine geringere Löslichkeit im Wasser und somit auch geringere Pflanzenverfügbarkeit auf. Das Magnesiumammoniumphosphat hat gegenüber Eisen- und Calciumphosphat den Vorteil, dass es drei wertvolle Pflanzennährstoffe gleichzeitig beinhaltet. Zudem wird dem Magnesiumammoniumphosphat in vielen Untersuchungen eine gute Düngewirkung attestiert [90] [97] [115] [56]. Aus diesen Gründen scheint das MAP unter den betrachteten Recyclingprodukten das höchste Wertstoffpotenzial zu besitzen. In einigen Arbeiten sind Kostenkalkulationen aufgeführt, die sich mit dem Marktwert dieses Produkts auseinandersetzen. Als mögliche Erlöse für die MAP-Produktion sind Werte zwischen 196 und 600 €/Mg angegeben [36] [115] [18]. Auf Basis der Wertstoffpotentiale der einzelnen Inhaltsstoffe wurde in eigenen Untersuchungen ein kalkulatorischer Wert von 763 €/Mg für MAP errechnet [26]. Für Calcium- und Eisenphosphat konnten weder Kostenabschätzungen noch landwirtschaftliche Preisangaben gefunden werden. Aufgrund einer fehlenden, marktwirtschaftlichen Interaktion zwischen Angebot und Nachfrage für diese Produkte im landwirtschaftlichen Sektor kann keine endgültige Aussage über den tatsächlichen Marktwert der betrachteten Produkte getroffen werden. Somit stellen die Produktionskosten eines bestimmten Szenarios, die im Vergleich zu einem anderen Szenario höher ausgefallen sind, kein K.O.-Kriterium für die betroffene Verfahrensvariante dar. Die vorgestellten Kostenkalkulationen können jedoch zur wirtschaftlichen Bewertung und zum Vergleich der einzelnen Verfahrenstechniken bzw. -stufen herangezogen werden.

Die Differenz zwischen den Produktionskosten der Szenarien 1b und 1c in Höhe von 440 €/Mg kann als Mehraufwand identifiziert werden, der erforderlich ist, um ein eisenfreies Düngemittel aus Faulschlamm zurückzugewinnen. Szenario 1c und Szenario 1d unterscheiden sich durch die Verwendung des Meerwassers als Fällmittel. Die Kostendifferenz zwischen den Produktionskosten dieser Szenarien beträgt 37 €/Mg und ist die produktbezogene Kosteneinsparung durch den Meerwassereinsatz. Dieses mögliche Einsparpotential kann auf die Szenarien 1a und 1b übertragen werden. Diese unterscheiden sich wiederum durch die Verfahrenstechnik, die als Nährstoffrückgewinnungsstufe ausgewählt wurde. Der deutliche Unterschied zwischen den Produktionskosten dieser beiden Szenarien (407 Mg/€) belegt, dass eine Nährstoffkristallisation im Vergleich zu einer Fällung zu signifikant geringeren Produktionskosten führt. Zum einen ließen sich die Pellets, die während der Kristallisation erzeugt werden im Vergleich zu einem Fällprodukt wesentlich kostengünstiger entwässern. Zum anderen würde die im Kristallisationsreaktor eingesetzte Kohlendioxidstrippung zu einer Verringerung des Laugeverbrauchs führen. Aus der Differenz zwischen den Natronlaugekosten dieser Szenarien (hier nicht dargestellt) wurde errechnet, dass die Produktionskosten durch den Einsatz einer Kohlendioxidstrippung um 84 €/Mg verringert werden können.

Die in den Szenarien 2 und 3 untersuchten Verfahren zielen auf eine Nährstoffrückgewinnung aus Überschussschlämmen. Da die erreichbaren Rücklöseraten niedriger sind und nur ein Teilstrom der Schlammbehandlung zur Rückgewinnung herangezogen wird, sind die erreichbaren Rückgewinnungspotentiale hinsichtlich der Gesamtphosphorfracht der Kläranlage geringer. Die Produktionskosten dieser Szenarien liegen über den Kosten der Verfahrensvarianten, die ebenfalls mit einem Kristallisationsreaktor ausgestattet sind. Die höheren Kosten liegen u. a. an den erreichbaren, geringeren Phosphorrücklöseraten. Diese Erkenntnis deckt sich mit eigenen Untersuchungen, in denen belegt werden konnte, dass die Rückgewinnungskosten maßgeblich von der Phosphorkonzentration im behandelten Prozessstrom abhängig sind [26].

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zeigten, dass die Implementierung eines Nährstoffrückgewinnungsverfahrens vor der anaeroben Stabilisierungsstufe zur Erhöhung der Produktionskosten führt. Die Entwässerungsstufe einer bestehenden Schlammbehandlungsstufe kann mit wenig Aufwand den Bedürfnissen einer Nährstoffrückgewinnung angepasst und weiter betrieben werden. So wird es für die Installation eines Nährstoffrückgewinnungsverfahrens möglich, teilweise auf bestehende Infrastruktur zurückzugreifen. Dadurch können sowohl erhebliche Investitionskosten als auch Betriebskosten gespart werden. Zudem werden die Entwässerungseigenschaften des Faulschlammes speziell bei einer chemischen Nährstoffrückgewinnung durch die Implementierung einer Extraktionsstufe verbessert und der Polymerverbrauch verringert. Die zu entsorgende Feststoffmenge wird reduziert, da ein Teil dieser durch die saure Extraktion in die gelöste Phase übergeht. Diese Einsparungen führen insgesamt zu geringeren Produktionskosten.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Ansätze zur Phosphorrücklösung aus Überschussschlämmen besteht durchaus weiteres Optimierungspotential. Die Untersuchungen haben gezeigt (vgl. Kapitel 5.3), dass je höher der biologisch gebundene Phosphoranteil im Überschussschlamm ist, desto höher sind auch die erreichbaren Phosphorrücklöseraten. In weiteren Untersuchungen könnte überprüft werden, welche Rücklöseraten bei Schlämmen ohne Fällmitteleinsatz erreichbar sind. Zudem wäre zu untersuchen, wie sich die Ionen, die aus solchen Schlämmen rückgelöst wurden, während einer Faulung verhalten. Bei fehlenden Metallsalzen könnte die gelöste Phosphorfracht, die infolge einer Thermodruckhydrolyse erreicht wurde, nach der Faulungsstufe weiterhin in hohen Konzentrationen in gelöster Form vorliegen. In diesem Fall könnten die Produktionskosten durch die hohe Phosphorkonzentration und die Implementierung der Nährstoffrückgewinnung im Anschluss der Faulungsstufe deutlich verringert werden.

Auch im Bereich der mikrobiellen Phosphorrücklösung sind weiterführende Untersuchungen von großer Bedeutung. Dieser Ansatz wurde hier in diskontinuierlichen Batchversuchen untersucht. Die erforderliche Aufenthaltszeit, die in diesen Versuchen ermit-

telt wurde, würde in der Praxis, wie in Szenario 2 betrachtet, zu großen Reaktordimensionen führen und hohe Investitionskosten verursachen. Falls die untersuchte, eisenreduzierende Bakterienpopulation einem Durchlaufbetrieb angepasst wird und somit kürzere Behandlungszeiten erzielt werden, könnten die Kosten deutlich gesenkt werden. Da während dieses Prozesses eine Rücklösung aus Eisenphosphaten stattfindet, kann eine Ausfällung Eisenphosphats in der anschließenden Rückgewinnung nicht vermieden werden. Eine mögliche, sulfidische Eisenfixierung und somit die Erhöhung der Produktqualität im Anschluss der mikrobiellen Phosphorrücklösung wurde hier nicht betrachtet, da diese Maßnahme zu deutlich höheren Produktionskosten führen würde. In weiteren Versuchen könnte jedoch untersucht werden, ob nach der mikrobiellen Rücklösung zunächst eine sulfidische Eisenfixierung und nach einer anschließenden Faulung die Nährstoffrückgewinnung durchgeführt werden könnten. Durch diese Maßnahmen könnte die gelöste Phosphorkonzentration im Prozessstrom nach der Faulung ggf. deutlich erhöht und Produktionskosten gesenkt werden.

Häufig werden in vergleichbaren Untersuchungen die Ersparnisse, die sich durch die Implementierung einer Nährstoffrückgewinnungsanlage für den Kläranlagenbetrieb ergeben nicht berücksichtigt. Die hier vorgestellten Wirtschaftlichkeitsanalysen zeigten, dass die Ersparnisse, die sich aufgrund der Rückgewinnung des Phosphors und Stickstoffs im Bereich der Rückbelastung der Kläranlage einstellen, großen Einfluss auf die erzielbaren Produktionskosten nehmen. Wie erläutert, wurden bei den Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen als spezifische Reinigungskosten für Phosphor 3,45 €/kg P und für Stickstoff 0,75 €/kg N angesetzt. Diese liegen deutlich unter den Mittelwerten die DOCKHORN [18] für unterschiedliche Kläranlagen und Gebührenmodelle errechnet hat. Um den Einfluss der Ersparnisse auf die Produktionskosten zu verdeutlichen, wurden in Tab. 7.22 jeweils die Mittel, Minimal- und Maximalwerte der in [18] angegebenen spezifischen Reinigungskosten eingesetzt und die Produktionskosten für alle betrachteten Szenarien erneut berechnet.

Tab. 7.22: Veränderung der Produktionskosten in Abhängigkeit der eingesetzten phosphor- und stickstoffspezifischen Reinigungskosten

| | | Mittelwerte | Minimalwerte | Maximalwerte |
|--------------------|--------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | | 6,29 €/kg P 2,02 €/kg N | 2,36 €/kg P 1,39 €/kg N | 12,03 €/kg P 3,61 €/kg N |
| Szenario 1a | [€/Mg] | 1.236 | 1.410 | 959 |
| Szenario 1b | [€/Mg] | 829 | 1.003 | 552 |
| Szenario 1c | [€/Mg] | 389 | 563 | 112 |
| Szenario 1d | [€/Mg] | 352 | 526 | 75 |
| Szenario 2 | [€/Mg] | 1.152 | 1.312 | 880 |
| Szenario 3 | [€/Mg] | 1.602 | 1.762 | 1.330 |

Die errechneten Produktionskosten zeigen, dass in Abhängigkeit der spezifischen Kosten für die Nährstoffelimination auf der entsprechenden Kläranlage eine große Schwankungsbreite bei den erzielbaren Produktionskosten anzutreffen ist. Beispielsweise kann auf einer Kläranlage, auf der die Phosphor- und / oder Stickstoffelimination hohe Kosten verursachen (12,03 €/kg P; 3,61 €/kg N), ein phosphorhaltiges Recyclingprodukt bereits für Kosten zwischen 75 und 112 €/Mg produziert werden (Szenario 1c und 1d). Die Ergebnisse zeigen, dass eine Nährstoffrückgewinnungsanlage abhängig von den verfahrenstechnischen und örtlichen Randbedingungen einer Kläranlage sehr unterschiedliche jährliche Kosten verursachen kann, und die Ersparnisse, die sich infolge eines Nährstoffrecyclings beim Kläranlagenbetrieb ergeben, zwingend aufgeschlüsselt und in die Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen einbezogen werden sollten.

8 Zusammenfassung

Phosphor und Stickstoff sind wichtige Nährstoffelemente des Ökosystems, die allen Lebewesen für eine ungehemmte Entwicklung in ausreichender Menge zur Verfügung stehen müssen. Während der biologischen Abwasserreinigung werden Stickstoff- und Phosphorverbindungen weitestgehend aus dem Abwasser entfernt und prozessbedingt im Klärschlamm gebunden. Je nach Entsorgungspfad des Klärschlammes werden dadurch signifikante Mengen dieser Nährstoffe ihren natürlichen Kreisläufen entzogen. Eine ressourcenschonende und nachhaltige Klärschlamm Entsorgung ist daher erst dann gegeben, wenn eine Rückführung dieser wertvollen Pflanzennährstoffe gewährleistet ist. Aus diesem Grund gewinnen Nährstoffrecyclingverfahren aus Klärschlämmen zunehmend an Bedeutung. Trotz vieler Untersuchungen zur Nährstoffrückgewinnung, die in den letzten Jahren deutlich zugenommen haben, sind jedoch nur wenige der untersuchten Technologien bisher großtechnisch umgesetzt worden. Dies liegt vorwiegend an wirtschaftlichen, weniger an technischen Anforderungen. Eine großflächige Verbreitung wird sich vermutlich aus der Schnittmenge der Verfahrenskosten und der Verknappung natürlicher Ressourcen ergeben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Verfahrenstechniken untersucht, die zur wirtschaftlichen und technischen Optimierung der Nährstoffrückgewinnung aus kommunalen Klärschlämmen eingesetzt werden sollen. Dabei wurden hauptsächlich Ansätze untersucht, die in bestehende Klär- bzw. Nährstoffrecyclinganlagen integriert werden können. Grundlage der durchgeführten Untersuchungen bildeten die Erkenntnisse aus dem langjährigen Betrieb einer Klärschlammbehandlungsanlage, welche als eine der weltweit wenigen großtechnischen Umsetzungen zur Nährstoffrückgewinnung unter dem Namen *Seaborne* betrieben wird und auf der Kläranlage Gifhorn installiert ist. Die Anlagentechnik basiert auf einer Nährstoffrücklösung mittels chemischer Extraktion und anschließender Nährstoffrückgewinnung. Im Rahmen der Arbeit wurde die langjährige großtechnische Anwendung dieser Technologie bilanziert und bewertet. Im Rahmen der wissenschaftlichen Begleitung des Anlagenbetriebs wurde die eingesetzte Verfahrenstechnik sowohl großtechnisch als auch in begleitenden Laborversuchen untersucht.

Zur Gewährleistung eines stabilen Betriebs und gleichzeitig aus Kostengründen musste auf der Seaborne-Anlage eine vom ursprünglichen Konzept abweichende Verfahrenstechnik umgesetzt werden. Anstatt wie geplant bei pH 2, fand die Extraktion des Faulschlammes im Untersuchungszeitraum bei pH 5 bis 6 statt. Die Schwermetallfällungsstufe sowie die Ammoniakstrippung mussten aus unterschiedlichen technischen Gründen über längere Zeiträume außer Betrieb genommen werden. Insgesamt belegten die Ergebnisse der großtechnischen Untersuchungen, dass bei dieser Verfahrensweise täglich aus 110 m^3 Faulschlamm (Trockensubstanzgehalt $18,3 \text{ g TR/l}$) im Mittel 28 kg Phosphor zurückgewonnen werden konnten. Dies entsprach bezüglich der Ge-

samtphosphorfracht der Kläranlage einer ca. 35%igen Recyclingquote. Neben Phosphor wurden täglich 21,9 kg Calcium und 5 kg Stickstoff aus dem Faulschlamm zurückgewonnen. In dem auf der Anlage produzierten Düngemittel wurde neben dem Nährstoff- auch ein signifikanter Eisengehalt nachgewiesen (63,6 g Fe/kg TR). Durch die hohe Eisenkonzentration wurde die Pflanzenverfügbarkeit des erzeugten Düngemittels deutlich verringert. Das erzeugte Fällprodukt bestand überwiegend aus Magnesiumammonium-, Calcium- und Eisenphosphaten.

Um die eingesetzte Verfahrenstechnik auch für andere Betriebsparameter zu analysieren und den zugehörigen Betriebsmittelverbrauch ermitteln zu können, wurde die chemische Extraktion des Faulschlammes betriebsbegleitend in Laborversuchen näher untersucht. Dabei wurden der Einfluss der Ansäuerung auf die Nährstoff- und Schwermetallrücklösung sowie der damit verbundene Chemikalieneinsatz aufgeschlüsselt. Die auf der Anlage erreichten hohen Rücklöseraten ließen vermuten, dass der Ausschluss des Luftsauerstoffs die Phosphorrücklösung positiv beeinflusste. Um dieser Hypothese nachzugehen, wurden die labortechnischen Ansäuerungsversuche unter gezieltem Luftausschluss durchgeführt, die in offenen Bechergläsern mit Referenzansätzen wiederholt wurden. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass bei pH 2 bis zu 90 % des Phosphors und 56 % des Stickstoffs durch die Ansäuerung mittels Schwefelsäure aus dem Faulschlamm rückgelöst werden konnten. Bei pH 3 wurde unter Luftausschluss im Mittel eine um ca. 10 Prozentpunkte höhere Phosphorrücklösung beobachtet. Eine vollständige Rücklösung der Schwermetalle, wie ursprünglich für den großtechnischen Betrieb der Anlage vorgesehen, war nicht möglich. Bei Zink, Nickel und Chrom konnten maximale Rücklöseraten von etwa 48 bis 69 % erreicht werden. Die erreichten Rücklösungen bei den anderen Schwermetallen lagen unterhalb 20 %. Trotz dieser geringen Rücklöseraten wurden im Prozessstrom bei pH 2 dennoch signifikante, gelöste Schwermetallkonzentrationen nachgewiesen.

Infolge der Laborversuche wurde für den großtechnischen Anlagenbetrieb pH 3 als optimaler pH-Wert identifiziert, da bei diesem eine hohe Phosphorrücklöserate (ca. 70 %) und gleichzeitig geringe Schwermetallrücklöseraten erreicht wurden. Ein weiterer Vorteil ergab sich aus dem deutlich geringeren Verbrauch an Schwefelsäure (ca. 30 % Ersparnis im Vergleich zu pH 2). Festgestellt wurde, dass der Säureverbrauch während der Ansäuerung erst ab pH 3 für tiefere pH-Werte überproportional zunahm. Ansäuerungsversuche belegten, dass bei pH 3 neben Phosphor auch signifikante Mengen Stickstoff (55 %), Calcium (81 %), Magnesium (77 %) und Eisen (70 %) rückgelöst wurden.

Insgesamt wurden im Rahmen der groß- und labortechnischen Untersuchungen der Anlagentechnik folgende Kernpunkte für weitere Laboruntersuchungen zur Verfahrensoptimierung identifiziert:

1. Hoher Chemikalienverbrauch

2. Phosphorverluste in der Schwermetallfällungsstufe
3. Ablagerungsprobleme in der Stripperkolonne aufgrund überschüssiger Calciumionen in der Nährstofffällungsstufe
4. Hohe gelöste Eisenkonzentration im Prozessstrom und dementsprechend hoher Eisengehalt des Fällprodukts

Zur technischen Verfahrensoptimierung wurde zunächst in Laborversuchen nach Möglichkeiten gesucht, die in der Extraktionsstufe rückgelösten Eisenionen erneut im Faulschlamm zu fixieren. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid zur Oxidation und gesonderter Fällung des Eisens ließ sich nicht umsetzen, da es, auch bei tiefen pH-Werten, nicht gelang, die Eisenionen im Schlamm zu fixieren ohne dabei signifikante Phosphorverluste hervorzurufen. Dagegen war es möglich, Eisenionen mithilfe einer sulfidischen Fällung während der Extraktion in Form von Eisensulfid in die Feststoffe einzubinden und aus dem Prozessstrom auszuschleusen. Diese im Labormaßstab entwickelte Verfahrenstechnik wurde schließlich auch großtechnisch umgesetzt. Laboruntersuchungen zeigten, dass für die sulfidische Fixierung die Natriumsulfidzugabe unmittelbar nach Ansäuerung des Faulschlammes stattfinden musste. Um eine effektive Fixierung der Eisenionen zu gewährleisten und gleichzeitig die Phosphorverluste auf ein Minimum zu beschränken, wurde die Fällung in einem pH-Wert-Bereich zwischen pH 5,5 und 5,7 durchgeführt. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Sulfid und Eisen von 1,2 : 1 konnten 90 % der Eisenionen fixiert werden. Im Anschluss an die Laborversuche wurde die entwickelte, alternative Verfahrensweise in mehrwöchigen Betriebsphasen auch großtechnisch untersucht. Insgesamt konnte durch die Umsetzung der genannten Maßnahme auf der Anlage ein eisenfreies Fällprodukt erzeugt und die Phosphorrecyclingquote auf 50 % erhöht werden. Die anfängliche Extraktion des Faulschlammes fand in der Versuchsphase bei pH 3,8 statt, welcher zu einer deutlichen Erhöhung der gelösten Phosphorkonzentration führte. Durch die Fixierung der Eisenionen reichte die rückgelöste Phosphorkonzentration aus, um die überschüssigen Calciumionen während der Nährstofffällung vollständig zu fällen und im erzeugten Fällprodukt zu binden. Dadurch gelang es den Betrieb der Ammoniak-Strippung erneut aufzunehmen und Diammoniumsulfat als weiteres Recyclingprodukt der Anlage zu produzieren. Bei pH 3,8 wurden nur sehr geringe Schwermetallrücklösungen beobachtet, so dass die Schwermetallfällungsstufe außer Betrieb genommen und durch die sulfidische Eisenfixierung ersetzt werden konnte. Im erzeugten Fällprodukt, welches hauptsächlich aus Magnesiumammonium- und Calciumphosphat bestand, wurde keine nennenswerte Schwermetallbelastung detektiert.

Neben Untersuchungen zur technischen Optimierung der Verfahrenstechnik wurden ebenfalls alternative Maßnahmen zur wirtschaftlichen Optimierung der Nährstoffrückgewinnung im Labormaßstab untersucht. Da die saure Extraktion des Faulschlammes

mit einem hohen Chemikalieneinsatz verbunden war, wurden zwei weitere Verfahrenstechniken untersucht, die durch biologische bzw. mechanische Rücklöseprozesse zu einer Verringerung des Säure- bzw. Laugeeinsatzes führen sollten:

1. Biologische Phosphatremobilisierung aus eisenphosphathaltigen Überschussschlämmen durch mikrobielle Eisenreduktion
2. Phosphatrücklösung aus Überschussschlämmen infolge einer Thermodruckhydrolyse

Die Versuche zur mikrobiellen Eisenreduktion in Überschussschlämmen belegten, dass durch eine anaerob mesophile Inkubation des Schlamms, im Vergleich zu einer reinen Bio-P-Rücklösung, deutlich höhere Phosphorrücklösungen erreicht wurden. Dabei gelang es, die erreichbare Rücklösung um 25 % zu steigern. Durch den Einsatz externer Kohlenstoffquellen konnte die Rücklösung sogar um weitere 45 % erhöht werden. Alle drei untersuchten externen Kohlenstoffquellen Saccharose, Ethanol und Essigsäure, wurden als geeignete Substrate für diesen Prozess identifiziert. Saccharose scheint jedoch aufgrund der geringeren erforderlichen Einsatzmenge und kürzeren Behandlungszeit das effizienteste Substrat zu sein. Durch den Einsatz von 1,25 g Saccharose/l ÜSS konnte nach 49 Stunden eine Phosphorrücklösung von 64 % beobachtet werden. Nach 72 Stunden wurde mit derselben Menge eine Rücklösung von 70 % verzeichnet. Desweiteren wurde festgestellt, dass die Temperatur bei diesem Prozess einen signifikanten Einfluss auf die Phosphorrücklösung ausübt und der optimale Temperaturbereich für den Prozess beim Einsatz externer Kohlenstoffquellen zwischen 30 °C und 38 °C liegt. Für einen Betrieb ohne externen Substrateinsatz müssen höhere Temperaturen bis zu 52 °C eingestellt werden, um Rücklöseraten von 60 – 70 % zu erreichen.

Bei den Untersuchungen zur Thermodruckhydrolyse konnte bei Schlämmen mit vermehrter biologischer Phosphorelimination eine Phosphorrücklöserate von 40 % erreicht werden. Bei Schlämmen mit erhöhtem Anteil chemisch eliminierten Phosphors hingegen konnte keine nennenswerte Rücklösung erzielt werden. In beiden Fällen wurde nach anschließender anaerober Stabilisation der verwendeten Schlämme jeweils eine deutliche Verringerung der gelösten Phosphorkonzentration festgestellt. Durchgeführte Analysen belegten, dass die Phosphorionen, die durch die Thermodruckhydrolyse aus dem Überschussschlamm remobilisiert wurden, während der Faulung mit anderen Metallionen (Calcium, Magnesium, Eisen) reagierten und erneut in die Feststoffphase übergingen.

Da nicht nur die Rücklösung der Nährstoffe, sondern auch deren Rückgewinnung mit einem Chemikalieneinsatz verbunden war, wurden für diese Prozessstufe ebenfalls Verfahrenstechniken untersucht, die zu einer Verringerung des Betriebsmitteleinsatzes führen sollten. In Laborversuchen konnte nachgewiesen werden, dass herkömmliche Fäll-

mittel durch Meerwasser ersetzt werden konnten. In Fällungsversuchen wurden weder bei dem Original-pH-Wert des Zentratwassers noch bei einem erhöhten pH-Wert von 9,5 nennenswerte Unterschiede zum Referenzfällmittel Magnesiumoxid festgestellt. Mit beiden Fällmitteln wurden Fällungsraten von bis zu 98 % erreicht. Insbesondere an küstennahen Standorten kann demnach das Meerwasser als magnesium- bzw. calciumhaltiges Betriebsmittel günstig zur Nährstofffällung eingesetzt werden. In weiteren Untersuchungen konnte belegt werden, dass durch eine gezielte Kohlendioxidstrippung im eingesetzten Prozessstrom bis zu 30 % der erforderlichen Laugenmenge, welche zur pH-Erhöhung eingesetzt wird, eingespart werden können.

Nach Abschluss der technischen Untersuchungen wurde theoretisch auf die Einsatz- und Kombinationsmöglichkeiten der betrachteten Verfahren und deren Kosten näher eingegangen. Die einzelnen Prozessstufen, die auf ihre technische Umsetzbarkeit überprüft wurden, wurden zu unterschiedlichen Verfahrensvarianten zusammengestellt und jeweils Wirtschaftlichkeitsanalysen unterzogen. Dazu wurden im Rahmen eines Fallbeispiels mehrere Szenarien definiert, in denen die untersuchten Verfahrenstechniken jeweils unterschiedlich kombiniert wurden. In jedem Szenario wurden die Investitions- und Betriebskosten der entsprechenden Verfahrenskombination aufgeschlüsselt. Dadurch gelang es, für unterschiedliche, erzeugbare Produktzusammensetzungen jeweils die Produktionskosten zu ermitteln. Für die im Labormaßstab entwickelte und großtechnisch umgesetzte Verfahrensweise wurden für das entsprechende Fällprodukt, bestehend aus Magnesiumammoniumphosphat und Calciumphosphat, Produktionskosten in Höhe von 1.390 €/Mg errechnet. Durch den Einsatz eines Kristallisationsreaktors könnten die Produktionskosten um ca. 320 €/Mg gesenkt werden. Weitere Kostenersparnisse ergeben sich durch den Einsatz einer Kohlendioxidstrippung (84 €/Mg) und die Verwendung von Meerwasser als Fällmittel (47 €/Mg). Falls auf eine gezielte Eisenfixierung verzichtet wird, können die Produktionskosten bis auf 507 €/Mg gesenkt werden. Die Wirtschaftlichkeitsanalysen zeigten, dass die Nährstoffrückgewinnung im Anschluss einer bestehenden Faulungsstufe im Vergleich zu einer Rückgewinnung aus Überschussschlämmen kostengünstiger umgesetzt werden könnten. Die Kostenersparnisse sind in diesem Fall, aufgrund der Möglichkeit auf bestehende Infrastruktur zurückgreifen zu können, deutlich höher. Insbesondere das bestehende Entwässerungsaggregat der Schlammbehandlungsanlage, welches bei Implementierung eines Nährstoffrückgewinnungsverfahrens problemlos umfunktioniert und weiterbetrieben werden kann, führt zu deutlich geringeren Investitions- und Betriebskosten.

Die Produktionskosten, die sich für den Einsatz der mikrobiellen Eisenreduktion ergeben würden, konnten auf 1.315 €/Mg beziffert werden. Für das Szenario, in dem die Kosten für eine Thermodruckhydrolyse und anschließende Nährstoffkristallisation kalkuliert wurden, lagen die Produktionskosten bei 1.764 €/Mg. Dieses war unter den be-

trachteten Szenarien das einzige Szenario, in dem reines Magnesiumammoniumphosphat hergestellt werden kann, da bei der Thermodruckhydrolyse keine Metallrücklösung stattfindet. Da jedoch für keine der Fäll- bzw. Kristallisationsprodukte, die in dieser Arbeit untersucht wurden, reelle Marktwerte existieren, wird keine abschließende wirtschaftliche Bewertung der Verfahrenskombinationen vorgenommen. Neuste Untersuchungen von RÖMER [91] zeigen, dass Nährstoffrecyclingprodukte aus Klärschlämmen bzw. Klärschlammaschen je nach Calcium-, Magnesium- und Eisengehalt sehr unterschiedliche Pflanzenverfügbarkeiten aufweisen. Der Vergleich 17 unterschiedlicher Phosphorrecyclingprodukte zeigte, dass reines Magnesiumammoniumphosphat aus Sicht der Pflanzenernährung mit Superphosphaten gleichgestellt werden kann und in deutlich höheren Raten von den Pflanzen aufgenommen wird als Calciumphosphate. Diese wiederum wiesen signifikant höhere Pflanzenverfügbarkeiten auf als Eisenphosphate [91]. Trotz dieser Untersuchungen hat sich im landwirtschaftlichen Sektor weder für Reinprodukte noch für Mischprodukte bisher ein Markt entwickelt. Aus diesem Grund sollen die durchgeführten Kostenanalysen dazu dienen, die einzelnen Verfahrenstechniken miteinander zu vergleichen und mögliche Kostenersparnisse und produzierbare Düngemittel unter den gegebenen örtlichen Randbedingungen zu identifizieren.

In der Abwasserwirtschaft werden seit Jahren verstärkt Verfahren untersucht, die eine Nährstoffrückgewinnung aus Abwässern und Klärschlämmen ermöglichen. Im Rahmen einer nachhaltig orientierten Abwasserreinigung und Klärschlammentsorgung gewinnen Verfahren, bei denen Phosphor und Stickstoff in landwirtschaftlich verwertbare Produkte überführt werden können, zunehmend an Bedeutung. Von den untersuchten bzw. entwickelten Verfahren werden sich mutmaßlich zunächst diejenigen mit dem geringsten Aufwand bzw. den geringsten Produktionskosten durchsetzen. Die voranschreitende Verknappung der natürlichen Ressourcen und der gleichzeitige Anstieg landwirtschaftlichen Nährstoffbedarfs führen bereits heute dazu, dass die Kostenspanne zwischen Rückgewinnung und industrieller Produktion geringer wird. Die hier vorgestellten Verfahrenstechniken sollen helfen, die technische Umsetzung der Technologien zu erleichtern und die Kostenspanne weiter zu schließen.

9 Literatur

- [1] AbfKlärV (1992): Klärschlammverordnung vom 15. April 1992 (BGBl. I S. 912), zuletzt geändert durch Artikel 4 der Verordnung vom 20. Oktober 2006 (BGBl. I S. 2298)
- [2] Amstätter, K. (2009): Microbial iron reduction Influenced by humic acids and redox Transformation of arsenic by reactive iron minerals, Dissertation, Geowissenschaftliche Fakultät der Eberhard Karls Universität, Tübingen
- [3] Antusch, E., Deining, H. (1997): Phosphatrecycling - Stand und Aussichten, Tagungsband der 11. Karlsruher Flockungstage, Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der TU Karlsruhe, Band 89, S. 133-161
- [4] Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe AK-1.6 (2009): Energiebilanz der Desintegration, Korrespondenz Abwasser, Abfall, Nr. 8, S. 797-801
- [5] ATV/DVWK (2003): Thermische, chemische und biochemische Desintegrationsverfahren, 3. Arbeitsbericht der ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK-1.6 „Klärschlamm-desintegration“ vom 24.03.2003
- [6] ATV-DVWK (2003): Merkblatt M 368, Biologische Stabilisierung von Klärschlamm, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef
- [7] Barth, H. J., Draxler, J., Marr, R. (1990): Extraktive und permeative Schadstoffentfernung bei der Abfallverbrennung, Chemie Ingenieur Technik 62, Nr. 10, S. 858-859
- [8] Baumann, P. (2003): Phosphatelimination aus Abwasser, Oldenbourg Industrierivlag, München
- [9] Beckereit, M. (1988): Kosten der anaeroben Abwasserbehandlung, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 71, S. 179
- [10] Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K.-H., Seyfried, C. F., Böhnke, B. (2005): Anaerobtechnik, Springer, Berlin
- [11] Bormann, H., Sievers, M., Ewert, W. (2009): Auswirkungen der thermischen Klärschlammhydrolyse und der prozessintegrierten Nährstoffrückgewinnung auf die Stoffstrom- und Energiebilanzen auf Kläranlagen, Abschlussbericht AZ 24507- 23, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück
- [12] Britton, A., Prasad, R., Balzer, B., Cubbage, L. (2009): Pilot testing and economic evaluation of struvite recovery from dewatering centrate at HRSD's Nansemond WWTP, Proceedings of the International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, Vancouver, Kanada 10.-13. Mai 2009

- [13] C. Blöcher, C. N. Koh, J. Meier, T. Melin (2005): Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm über Nassoxidation und Nanofiltration, Schriftenreihe WAR 167, 75. Darmstädter Seminar –Abwassertechnik-, Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Konzepte – Verfahren – Entwicklungen, Darmstadt
- [14] Corbridge, D. E. C. (1995): Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses, 5th Edition, Elsevier, Amsterdam
- [15] Cornel, P. (2002): Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammaschen, ATV Fortbildungskurs Schlammbehandlung, -verwertung und -beseitigung, Kassel
- [16] Dichtl, N., Wendler, D., Schmelz, G. (2005): Verfahrenstechniken zur Behandlung von Klärschlamm, in: Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K.-H. Seyfried, C. F., Böhnke, B. Anaerobtechnik, 2. Auflage, Springer, Berlin
- [17] Dockhorn, T. (2007): Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser und Klärschlamm mit dem Peco-Verfahren, Müll und Abfall, Ausgabe 08/2007, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- [18] Dockhorn, T. (2007): Stoffstrommanagement und Ressourcenökonomie in der kommunalen Abwasserwirtschaft, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft, Heft 74, Technische Universität Braunschweig
- [19] DüMV (2009): Düngemittelverordnung - Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln, vom 16. Dezember 2008 (BGBl. I S. 2524), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 14. Dezember 2009 (BGBl. I S. 3905) geändert worden ist
- [20] DVGW (2004): Lehr- und Handbuch Wasserversorgung, Band 6, Oldenbourg Industrieverlag, München Wien
- [21] DWA Merkblatt M 383 (2008): Kennwerte der Klärschlammmentwässerung, Oktober 2008, DWA, Hennef
- [22] Ebel, S., Roth, H. J. (1987): Lexikon der Pharmazie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [23] Elbing, G., Dünnebeil, A. (1999): Thermischer Zellaufschluss mit anschließender Faulung – Laboruntersuchungen; Korrespondenz Abwasser, Abfall, Nr. 4, S. 538-547
- [24] Elsner, H. (2008): Stand der Phosphat-Reserven weltweit, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover (BGR), Vortrag, Braunschweiger Nährstofftage, am 10.12.2008
- [25] Esemien, T. (2006): MAP-Fällung mittels Meerwasser, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, Institut für Siedlungswasserwirtschaft

- [26] Esemen, T., Dockhorn, T. (2009): Ökonomische Aspekte der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm, Korrespondenz Abwasser, Abfall, Nr. 8, S. 790-796
- [27] Esemen, T., Rand, W., Dockhorn, T., Dichtl, N. (2009): Increasing the cost efficiency of struvite precipitation by using alternative precipitants and P-remobilization from sewage sludge, Proceedings of the IWA-Conference „International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams“, May 10-13, 2009, Vancouver, BC, Canada, P. 407-414
- [28] Falbe, J., Regitz, M. (1995): Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 4, S. 3386 ff, Thieme Verlag, Stuttgart
- [29] Franzreb, M. (2003): Magnettechnologie in der Verfahrenstechnik wässriger Medien, Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft Wissenschaftliche Berichte FZKA 6916, Karlsruhe
- [30] Frede H. G. (2005): Nährstoffversorgung der Böden in Deutschland, 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, Aachen, 11.03.2005, Schriftenreihe Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Nr. 198, Aachen
- [31] Fritsche, W. (1998): Umweltmikrobiologie, Gustav Fischer Verlag, Jena.
- [32] Gerhartz, W., Elvers, B. (1991): Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- [33] Giesen, A., de Boer, R., Gaillard, A. (2005): Practical Experience with Recovery of Phosphates from Wastewater using Crystallization Technology, 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, Schriftenreihe WAR 167, Darmstadt
- [34] Gösele, W., Egel-Hess, W., Wintermantel, K., Richard F., Mersmann, F., Mersmann, A. (1990): Feststoffbildung durch Kristallisation und Fällung, Chemie Ingenieur Technik 62, Nr. 7, S. 544-552
- [35] Gumbo, B., Savenije, H.H.G., Keldermann, P. (2002): Ecologising societal metabolism: The case of phosphorus, <http://www2.gtz.de/Dokumente/oe44/ecosan/en-ecologising-societal-metabolism-phosphorous-2002.pdf> (abgerufen am 06.09.2011)
- [36] Günther, L. (2011): Großtechnische Nährstoffrückgewinnung und Schadstoffausschleusung aus kommunalen Klärschlämmen, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft, Heft 79, Technische Universität Braunschweig
- [37] Günther, L. (2011): Vortrag im Rahmen des Promotionsverfahrens zum Thema „Großtechnische Nährstoffrückgewinnung und Schadstoffausschleusung aus kommunalen Klärschlämmen“, 08.03.2011, Technische Universität Braunschweig

- [38] Hartinger, L. (1991): Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die Metallverarbeitende Industrie, Carl Hanser Verlag München, Wien
- [39] Hermann L. (2009): Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwassereinigung, Eine Bestandsaufnahme, Umwelt Wissen, Nr. 0929, Bundesamt für Umwelt, Bern
- [40] Hernandez, M. E., Newman, D. K. (2001): Extracellular electron transfer, Cellular and Molecular Life Sciences 58, S. 1562-1571
- [41] Hulpke, H., Koch, H. A., Wagner, R. (eds.) (1993): Römp Lexikon Umwelt, Thieme
- [42] Hultman, B., Levlin, E., Löwén, M., Mossakowska, A., Stark, K. (2001): Utvinning av fosfor och andra produkter ur slam och aska, Delrapport, Stockholm Vatten AB, R. Nr 6 mars 2001, zitiert in: Hultman, B., Löwén, M. (2001): Combined phosphorus removal and recovery, Sludge and Solid Waste Management, Hopkowicz, Hultman, Kurbiel, Plaza (eds.), TRITA-AMI REPORT 3088, Report No 9, S. 11-18
- [43] Hultman, B., Levlin, E., Mossakowska, A., Stark, K. (2001): Effects of wastewater treatment technology on phosphorus recovery from sludges and ashes, 2nd International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, Holland, 12-13 March 2001
- [44] Hultman, B., Lewlin, E., Löwen, M., Mossakowska, A., Stark, K. (2002): Recovery of phoshorus and other products from sludge and ashes, Stockholm Water Co Report, No 02, Feb. 2002, zitiert in Stark, K. (2002): Phosphorus release from sewage sludge by use of acids and bases, Licentiate thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
- [45] Hütter, L. A. (1994): Wasser und Wasseruntersuchung, Otto Sale Verlag, Frankfurt am Main
- [46] Janssen, P. M. J., Meinema, K., van der Roest, H. F. (2002): Biological Phosphorus Removal: Manual for Design and Operation, IWA Publishing, London, S. 85
- [47] Jardin, N. (1995): Untersuchungen zum Einfluß der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung, Schriften Reihe WAR 87, Darmstadt
- [48] Kepp, U., Machenbach, I., Weisz, N., Solheim, O. E. (1999): Enhanced stabilisation of sewage sludge through thermal hydrolysis – three years experience with full scale plant, IAWQ-specialised conference on disposal and utilisation of sewage sludge, Athen, S. 161-168
- [49] KIT (2012): Abschlussbericht zum Begleitprojekt der BMBF-Förderinitiative „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor“ Thema: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland

- [50] Klapwijk, B., Rulkens, W. und H. Temmink (2001): Recovery of phosphorus from sewage, 2nd International Conference on Recovery of phosphates from sewage and animal waste, Holland, 12.-13.03.2001
- [51] Kopmann, T. (2009): Thermische Hydrolyse nach Cambi - Verfahren, 6. DWA Klärschlammtage in Fulda, 12.-14. Mai 2009
- [52] Kopmann, T., Kopp J. B. (2010): Full Scale continuous thermal hydrolysis of waste activated Sludge for the Improvement of Sludge Digestion and Sludge Dewatering in WWTP Geiselbullach in Germany, CAMBI Seminar 14-09-2010, <http://www.cambi.no/wip4/publications.epl?cat=10644> (abgerufen am 17.01.2011).
- [53] Kopp, J. B., Kopmann, T., Nilsen P. J., Holte, H. R., Kleiven, H., Kårbø, J. (2010): Full Scale continuous thermal hydrolysis of waste activated Sludge for the Improvement of Sludge Digestion and Sludge Dewatering in WWTP Geiselbullach in Germany, European Biosolids and Organic Resources, Leeds, 15-17. November 2010
- [54] Koppe, P., Stozek, A. (1990): Kommunales Abwasser, 2. Auflage, Vulkan-Verlag, Essen
- [55] Kratz, S., Haneklaus, S., Schnug, E. (2010): Chemical solubility and agricultural performance of P-containing recycling fertilizers, Landbauforschung (vTI Agriculture and Forestry Research), Vol. 60, No 4, 12.2010, S. 227-240
- [56] Kratz, S., Schnug, E. (2009): Chemical solubility and agricultural performance of various P-recycling products – results of a BMELV project, BALTIC 21 - Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, Symposium 28-30 September 2009, Berlin
- [57] Krumm, E. (1991): Phosphatabscheidung durch Magnetseparation. In: WLB Wasser, Luft, Boden; 1991; Nr. 4, S. 48 ff
- [58] Kunst, S. (1991): Untersuchungen zur biologischen Phosphorelimination im Hinblick auf ihre abwassertechnische Nutzung, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfallwirtschaft, Heft 77, Hannover
- [59] LAWA (2005): Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, 7. Auflage
- [60] Levlin E., Hultman B. (2005): Phosphorus recovery from sewage sludge - ideas for further studies to improve leaching, Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Stockholm June 6-8 2004, Report No 12.
- [61] Lovley, D. R. (1991): Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction, Microbiological Reviews 55, S. 259-287

- [62] Lovley, D. R. (1995): Microbial reduction of iron, manganese and other metals, ScienceDirect - Advances in Agronomy 54, S. 259-287
- [63] Lovley, D. R., Holmes, D. E., Nevin, K. P. (2004): Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction, Adv. Microb. Physiol. Press, P. (ed), S. 219-286
- [64] Lovley, D. R., Woodward J. C., (1996): Mechanisms for chelator stimulation of microbial Fe(III)-oxide reduction, Chem. Geol. 132, S. 19-24
- [65] Lovley, D. R., Woodward, J. C., Chapelle, F. H. (1994): Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III)ligands, Nature 370, S. 128-131
- [66] M.P. González, R. Navarro, I. Saucedo, M. Avila, J. Revilla, Ch. Bouchard (2002): Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration, Desalination 147, S. 315-320
- [67] Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J. (2003): Brok Mikrobiologie, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Berlin
- [68] Maier, W., Weideler, A., Krampe, J., Rott, U. (2005): Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphatrückgewinnung aus ausgefaultem Naßschlamm oder entwässertem Faulschlamm als gut pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP), Schlussbericht Teil 1: Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse, iat-Ingenieurberatung, Stuttgart
- [69] Matsuo, Y. (1996): Release of Phosphorus from ash produced by incinerating waste activated sludge from enhanced biological phosphorus removal, Water Science and Technology, Volume 34, Nr. 1, S. 407-415
- [70] Melin, T., Rautenbach, R. (2004): Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer-Verlag, Berlin
- [71] Montag, D. (2008): Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft
- [72] Müller, G. (1994): Schwermetallelimination im Hinblick auf die Wiederverwertung von Klärschlamm in der Landwirtschaft, In: Klärschlamm - Ressource oder kostenintensiver Abfall?, Schriftenreihe des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe 71, S. 81-88
- [73] Müller, J., Tiehm, A., Eder, B., Günthert, F., Hruschka, H., Kopp, J., Kunz, P., Otte-Witte, R., Schmelz, K.-G., Seiler, K. (2000): Verfahren und Anwendungsgebiete der mechanischen Klärschlammintegration, Arbeitsbericht der ATV Arbeitsgruppe 1.6 "Klärschlammintegration", Korrespondenz Abwasser, Abfall, Nr. 4, S. 570-576

- [74] Müller, J., Tiehm, A., Eder, B., Günthert, F., Hruschka, H., Kopp, J., Kunz, P., Otte-Witte, R., Schmelz, K.-G., Seiler, K. (2001): Verfahrensvergleich und Ergebnisse der mechanischen Klärschlammdeintegration, Arbeitsbericht der ATV Arbeitsgruppe 1.6 "Klärschlammdeintegration", Korrespondenz Abwasser, Abfall, Nr. 3, S. 393-400
- [75] Mutschmann J., Stimmelmayer, F. (2007): Taschenbuch der Wasserversorgung, 14. Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden
- [76] Nawa, Y., Matsushita, T. (2009): P-Recovery in Japan – The Phosnix process, Conference Baltic 21 on „Phosphorus Recycling and Good Agricultural Practice“, Berlin, 28.-30. September 2009
- [77] Nebel, H. (2008): Kontrollierte Fällung von CaCO_3 in einem modular aufgebauten Kristallisationsreaktor, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Institut für Anorganische Chemie
- [78] Nevin, K. P., Lovley, D. R. (2000): Lack of production of electron-shuttling compounds or solubilization of Fe(III) during reduction of insoluble Fe(III) oxide by *Geobacter metallireducens*, Applied and Environmental Microbiology 66, S. 2248-2251
- [79] Nevin, K. P., Lovley, D. R. (2002): Mechanisms for Fe(III) oxide reduction in sedimentary environments, Geomicrobiology, J. 19, S. 141-159
- [80] Nielsen, P. H. (1996): The significance of microbial Fe(III) reduction in the activated sludge process, Water Science Technology 34, S. 129-136
- [81] Nolting, B. (1989): Simultane Stickstoff- und Phosphorelimination in einstufigen Belebungsanlagen, Einflussparameter, Randbedingungen, Wechselwirkungen, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft, Band 16, Bochum
- [82] Otterpohl, R., Oldenburg, M. (2002): Innovative Technologien zur dezentralen Abwasserbehandlung in urbanen Gebieten, Korrespondenz Abwasser, Abfall, Nr. 10, S. 1364-1371
- [83] PFI Planungsgemeinschaft, TU-Braunschweig (2002): Machbarkeitsstudie zum Seaborne-Verfahren
- [84] Pierre, J. L., Fontecave, M., Crichton, R. R. (2002): Chemistry for an essential biological process: the reduction of ferric iron, Biometals 15, S. 341-346
- [85] Pinnekamp J., Montag, D., Gethke, K., Goebel, S., Herbst, H. (2007): Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers Magnesiumammoniumphosphat – MAP aus Abwasser und Klärschlamm, Schwerpunktstudie in Texte 25/07 des Deutschen Umweltbundesamts, Dessau

- [86] Pinnekamp, J., Beier, S. (2006): Kostenstruktur verschiedener Entsorgungsverfahren, in: Siedlungswasser- und Siedlungswirtschaft Nordrhein-Westfalen, Band 3. Klärschlammentsorgung: Eine Bestandaufnahme, Hrsg.: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp, Dr. rer. Nat. Harald Friedrich, Aachen
- [87] Pinnekamp, J., Gethke, K., Montag, D. (2005): Stand der Forschung zur Phosphorrückgewinnung, 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, Aachen, 11.3.2005, Schriftenreihe Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Nr. 198, Aachen
- [88] Puska, R., Ylinen, P. (2002): Recycling Iron Phosphates in the Fertiliser Industry, in: Hahn, H.H., Hoffmann, H., Ødegaard, H. (2002): Chemical Water and Wastewater Treatment VII, IWA-Publishing, London, England, S. 363-367
- [89] Rasmussen, H., Nielsen, P.H. (1996): Interactions of microbial iron and sulfate reduction in activated sludge during anaerobic storage, in: Nielson, P. H. (1996): The significance of microbial Fe(III) reduction in the activated sludge process, Water Science Technology 34, S. 129-136
- [90] Römer, W. (2006): Vergleichende Untersuchung der Phosphatverfügbarkeit von Produkten des P-Recycling und bekannter Phosphatdünger, KA – Korrespondenz Abwasser, Abfall, Nr. 5, S. 483-489
- [91] Römer, W. (2012): Persönliche Mitteilung von Prof. Wilhelm Römer am 21.03.2012
- [92] Rosenwinkel, K.-H., Pabst, M. (2005): Optimierung der Phosphorrückgewinnung aus der wässrigen Phase mittels MAP, in: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, 75. Darmstädter Seminar, Schriftenreihe WAR 167, Technische Universität Darmstadt
- [93] Rosenwinkel, K.-H., Wendler, D., Beier, M. (2004): Stoffströme in der Siedlungswasserwirtschaft, Behandlung und Gewinnung von Nährsalzen, in: Wilderer, P. A., Lindenblatt, C., Hilliges, R. (2004): Abwasserreinigung ohne Biologie? Zur Bedeutung chemisch-physikalischer Reinigungsverfahren, München
- [94] Röske, I., Uhlmann, D. (2005): Biologie der Wasser- und Abwasserbehandlung, Ulmer, Stuttgart
- [95] Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., Choppin, G.R. (2004): Solvent Extraction Principles and Practice, Marcel Dekker, New York
- [96] Schaum, C. A. (2007): Verfahren für eine zukünftige Klärschlammbehandlung - Klärschlammkonditionierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche, Schriftenreihe WAR 185, Technische Universität Darmstadt

- [97] Scherer, H. W., Werner, W. (2002): Plant availability of phosphorus, nitrogen and magnesium-ammonium-phosphate (struvite) derived from animal slurry, Proceedings of the IWA conference "From Nutrient removal to Recovery", Amsterdam, The Netherlands, 2-4 October 2002, S. 249-250
- [98] Schimmel, G. (1986): Verwertung von Klärschlammaschen, in: Entfernung von Phosphaten aus Abwässern und Nutzbarmachung von Klärschlämmen, Hoechst-Symposium, S. 179-188
- [99] Schipper, W. (2001): Phosphate Recycling in the phosphorus industry, Second international conference on Recovery of phosphates from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, Holland, 12-14.03.2001
- [100] Schipper, W., Klapwijk, A., Potjer, B., Rulkens, W. H., Temmink, B. G., Kiestra, F. D. G., Lijmbach, A. C. M. (2001): Phosphate recycling in the phosphorus industry, Environmental Technology, Volume 22, Nr. 11, S. 1337-1345
- [101] Schmitt, F. (2010): Behandlungs- und Entsorgungsstrategien für Klärschlamm – Bewertungs- und Entscheidungskriterien, in Schlammbehandlung, -verwertung und -beseitigung, DWA WaWi-Kurse N4, 6.-8.-10.2010, Kassel
- [102] Seyfried, C. F. (1991): Abschlussbericht über die Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung auf der KA Münster, Institut für siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik, Universität Hannover
- [103] Sorensen, J., Tholstrup, G., Andreassen, K. (1999): Anaerobic digestion and thermal hydrolysis to reduce production of sludge in WWTPs, <http://www.cambi.no/wip4/publications.epl?cat=10644> (abgerufen am 17.01.2011)
- [104] Stark, K. (2002): Phosphorus release from sewage sludge by use of acids and bases, Licentiate thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
- [105] Statistisches Bundesamt (2003): Statistisches Bundesamt, Fachserie 19 Umwelt, Reihe 2.1, Ausgabe 2001, veröffentlicht 2003
- [106] Statistisches Bundesamt (2011): Fachserie 17, Reihe 4, Preisindizes für die Bauwirtschaft, Ausgabe August 2011 (3. Vierteljahresausgabe), Wiesbaden
- [107] Stumm, W., Morgan, J.J. (1981): Aquatic Chemistry, 2. Auflage, John Wiley & Sons Inc.
- [108] Stumm, W., Morgan, J.J. (1996): Aquatic Chemistry, 3. Auflage, John Wiley & Sons Inc.
- [109] Suschka, J., Machnicka, A., Poplawski, S. (2001): Phosphates recovery from iron phosphates sludge, 2nd international Conference on Recovery of phosphates from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout Netherlands, 12-13 March 2001

- [110] TMLNU (2009): Leitfaden zur Verminderung des Phosphoreintrags aus Kläranlagen, Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt, Thüringer Druckhaus Gast & Frisch, Eisenach, S. 110
- [111] USGS (2009): United States Geological Survey, Mineral commodity summaries 2009, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/> (abgerufen am 17.06.2011)
- [112] USGS (2010): United States Geological Survey, Mineral commodity summaries 2010, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/> (abgerufen am 17.06.2011)
- [113] von Horn, J. (2007): Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphat aus Überschussschlamm von Kläranlagen mit vermehrt biologischer Phosphatelimination, Schriftenreihe des Lehrstuhls Abfallwirtschaft und des Lehrstuhls Siedlungswasserwirtschaft, Band 18, Bauhaus-Universität Weimar
- [114] von Münch, E., Benesovsky-Scott, A., Josey, J., Barr, K. (2001): Making a business from struvite crystallization for wastewater treatment, Scope Newsletter, Nr. 43, August 2001, Centre Europeen D'etudes Des Polyphosphates, Brüssel
- [115] Weideler, A. (2009): Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP), Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 202, Fakultät Bau- und Umweltingenieurwissenschaft der Universität Stuttgart
- [116] Wiebusch, B., Seyfried, C.F. (1998): Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff, BMBF-Statusseminar, Veröffentlichung des ISAH Hannover, Nr. 107
- [117] Wild, D., Kisliakova, A., Siegrist, H. (1997): Prediction of recycle phosphorus loads from anaerobic digestion, Water Research 31, No 9, S. 2300-2308
- [118] Wilhelm, S. (2008): Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik, Springer, Berlin
- [119] www.cambi.no
- [120] www.indexmundi.com/commodities/?commodity=dap-fertilizer&months=360
- [121] www.pcs-consult.de/html/airprex3.html
- [122] Ziemann, A. (1994): Verfahren zur Schwermetallentfernung aus Abwasserschlämmen, Forum-Städte-Hygiene 45 (1994) Juli/August, S. 214-217

10 **Abbildungsverzeichnis**

| | |
|---|----|
| Abb. 2.1: Entwicklung der Phosphorpreise der Jahre 1997 bis 2011 [118] | 5 |
| Abb. 2.2: Rücklösungs- und Rückgewinnungsmechanismen zum Nährstoffrecycling im Abwassersektor | 9 |
| Abb. 2.3: Rücklösung von Phosphor aus Faulschlamm bei unterschiedlichen pH-Werten (nach [113] [111] [102]) | 17 |
| Abb. 2.4: Zusammenhang zwischen Säureverbrauch für die Rücklösung und Chemikalienverbrauch für die Rückgewinnung des Phosphors (nach [40]) .. | 18 |
| Abb. 2.5: Einfluss des molaren Verhältnisses zwischen Eisen und Phosphor auf die erforderliche Chemikalienmenge (nach [40]) | 18 |
| Abb. 2.6: Einfluss des pH-Wertes auf die Feststoffkonzentration im Schlamm [102] ... | 19 |
| Abb. 3.1: Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen | 43 |
| Abb. 4.1: Aufbau der Kläranlage Gifhorn | 44 |
| Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Verfahrenstechnik der Seaborne Anlage | 46 |
| Abb. 4.3: Magnesium- und Calciumkonzentrationen im Ablauf der Extraktionsstufe ... | 49 |
| Abb. 4.4: Magnesium- und Calciumkonzentrationen im Ablauf der Nährstofffällung | 50 |
| Abb. 4.5: Partikelgrößenverteilung im Ablauf der Schwermetallfällung (Mittelwerte dreier Proben) | 51 |
| Abb. 4.6: Veränderte Verfahrensweise der Seaborne-Anlage | 53 |
| Abb. 4.7: Schwefelsäureverbräuche und pH-Werte während des Anlagenbetriebs | 55 |
| Abb. 4.8: Phosphatkonzentrationen im Ablauf der Extraktion und der Nährstofffällung .. | 56 |
| Abb. 4.9: Auf der Seaborne Anlage bei angepasster Verfahrensweise ermittelte Massenbilanzen für relevante Nährstoffe (Extraktions-pH-Wert: pH 5,59) | 57 |
| Abb. 5.1: Errechnete Löslichkeiten für Eisen(II)- und Eisen(III)phosphate (errechnet von LEVLIN und HULTMAN [58] nach den Ansätzen in [105] und [14]) | 64 |
| Abb. 5.2: Phosphorrücklöseraten während der anaeroben Extraktionsversuche bei unterschiedlichen pH-Werten | 65 |
| Abb. 5.3: Erreichte Rücklöseraten für Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium und Stickstoff durch Faulschlammansäuerung bei unterschiedlichen pH-Werten .. | 67 |
| Abb. 5.4: Erreichte Rücklöseraten für einige Schwermetalle durch Ansäuerung des Faulschlammes bei unterschiedlichen pH-Werten | 68 |
| Abb. 5.5: Säureverbrauch in Abhängigkeit des einzustellenden pH-Wertes bei der | |

| | |
|---|----|
| Ansäuerung des Faulschlamm | 70 |
| Abb. 5.6: Gelöste $\text{PO}_4\text{-P}$ - und Eisenkonzentrationen während der pH-Wert-Erhöhung des auf pH 3 angesäuerten Faulschlamm | 77 |
| Abb. 5.7: Gelöste Eisen- und Phosphatkonzentrationen während der sulfidischen Fällungsversuche bei pH 5,7 für unterschiedliche Dosiermengen | 78 |
| Abb. 5.8: Molares Verhältnis zwischen zudosierten Natriumsulfid- und gefällten Eisenionen bei unterschiedlichen pH-Werten | 78 |
| Abb. 5.9: pH-Wert-Verschiebung im Faulschlamm durch Natriumsulfidzugabe | 80 |
| Abb. 5.10: Aufbau, Verbrauchsmengen und Ergebnisse der Versuchsreihe zur labortechnischen Simulation eines Nährstoffrückgewinnungsverfahrens | 81 |
| Abb. 5.11: In verschiedenen Ansätzen jeweils mittels Saccharoseeinsatz erreichte Phosphor- und Eisenrücklösungen sowie erzielte pH-Werte in Abhängigkeit der Inkubationszeit | 87 |
| Abb. 5.12: Gegenüberstellung der Differenzen der Phosphat- und Eisenrücklösung im Vergleich zum Nullansatz nach 71,5 Stunden (Kohlenstoffquelle: Saccharose) | 88 |
| Abb. 5.13: Erreichte Phosphorrücklöseraten in Abhängigkeit der eingesetzten Saccharosemenge nach 49 Stunden Inkubationszeit | 89 |
| Abb. 5.14: Mittels Ethanoleinsatz erreichte Phosphor- und Eisenrücklösungen sowie erzielte pH-Werte in verschiedenen Ansätzen in Abhängigkeit der Inkubationszeit | 91 |
| Abb. 5.15: Differenzen der Phosphat- und Eisenrücklösung nach 64 Stunden zu dem Nullansatz (Kohlenstoffquelle: Ethanol) | 93 |
| Abb. 5.16: Mittels Essigsäure erreichte Phosphor- und Eisenrücklösungen verschiedener Ansätze sowie erzielte pH-Werte in Abhängigkeit der Inkubationszeit | 95 |
| Abb. 5.17: Einfluss des pH-Wertes auf die Rücklösung von Fe(II) , Fe(III) und Fe(ges) bei der Verwendung von Essigsäure als externer Kohlenstoffquelle | 96 |
| Abb. 5.18: Mittels Primärschlamm erreichte Phosphor- und Eisenrücklösungen in verschiedenen Ansätzen sowie erzielte pH-Werte in Abhängigkeit der Inkubationszeit | 98 |
| Abb. 5.19: Mittels Primärschlammzugabe erreichte Phosphorrücklösung in den Ansätzen jeweils nach Abzug der durch Primärschlamm eingebrachten Phosphorfrachten | 99 |

| | |
|---|-----|
| Abb. 5.20: Mittels Saccharose bzw. Salzsäure erreichte Phosphor- und Eisenrücklösungen aus einem ÜSS ohne Bio-P-Anteil..... | 101 |
| Abb. 5.21: Erzielte Phosphorrücklösungen aus Überschussschlamm in Abhängigkeit der Temperatur bei Ansätzen mit und ohne Zudosierung von Saccharose | 103 |
| Abb. 5.22: Schema der für die Untersuchungen zur Phosphorrücklösung mittels TDH eingesetzten Anlagenkonfiguration | 106 |
| Abb. 5.23: Erreichte Phosphorrücklösung durch die Thermodruckhydrolyse in unbehandelten und hydrolysierten Schlämmen der ersten Versuchsreihe . | 109 |
| Abb. 5.24: Gelöste Phosphorkonzentrationen jeweils vor und nach der Hydrolyse sowie Faulung (1. Versuchsreihe)..... | 110 |
| Abb. 5.25: Gelöste Phosphorkonzentration vor und nach der Hydrolyse im Vergleich zu der Gesamtposphorkonzentration im Schlamm (1. Versuchsreihe)..... | 110 |
| Abb. 5.26: Phosphorrücklösung infolge der TDH in der zweiten Versuchsreihe | 112 |
| Abb. 5.27: Gelöste Phosphorkonzentrationen im Zulauf und Ablauf der Faulreaktoren (2. Versuchsreihe)..... | 112 |
| Abb. 5.28: Gelöste Magnesium- bzw. Calciumkonzentrationen im Zulauf und Ablauf der Faulreaktoren (2. Versuchsreihe)..... | 113 |
| Abb. 5.29: Gelöste Eisenkonzentrationen im Zulauf und Ablauf der Faulreaktoren (2. Versuchsreihe)..... | 114 |
| Abb. 5.30: Veränderung der Fällungsrate für Phosphor bei pH 8,41 in Abhängigkeit des zudosierten Magnesiums bei Meerwasser- bzw. Magnesiumoxideinsatz ... | 118 |
| Abb. 5.31: Veränderung der Fällungsrate für Phosphor bei pH 9,5 in Abhängigkeit des zudosierten Magnesiums bei Meerwasser- bzw. Magnesiumoxideinsatz ... | 118 |
| Abb. 5.32: Erforderlicher Natronlaugeverbrauch für die pH-Wert-Erhöhung im Faulschlamm bzw. Zentratwasser nach saurer Extraktion | 122 |
| Abb. 5.33: Laugeverbräuche bei belüftetem und unbelüftetem Zentratwasser..... | 123 |
| Abb. 5.34: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes in den Ansätzen mit Magnesiumchlorid bzw. Magnesiumoxid während der Versuche zur Kohlendioxidstrippung..... | 124 |
| Abb. 6.1: Modifizierte Verfahrensweise zur Durchführung des Probebetriebs | 129 |
| Abb. 6.2: Ermittelte Massenbilanzen des großtechnischen Probebetriebs | 131 |
| Abb. 6.3: Umgesetzte Verfahrensweise und zugehörige Probeentnahmestellen für die Intensivmessphase | 134 |
| Abb. 6.4: Schema der Verfahrensweise für den großtechnischen Dauerbetrieb..... | 135 |

| | |
|--|-----|
| Abb. 6.5: Gelöste Nährstoff- und Metallkonzentrationen nach der Extraktionsstufe im Vergleich zu den Gesamtkonzentrationen | 137 |
| Abb. 6.6: Gelöste Schwermetallkonzentrationen vor und nach der sauren Extraktion | 137 |
| Abb. 6.7: Gelöste Nährstoff- und Metallkonzentrationen vor und nach der Eisenfixierung sowie nach der Fest/Flüssig-Trennung..... | 139 |
| Abb. 6.8: Gelöste Schwermetallkonzentrationen vor und nach der Eisenfixierung sowie nach der Fest/Flüssig-Trennung | 139 |
| Abb. 6.9: Gelöste Nährstoff- und Metallkonzentrationen vor und nach der Nährstofffällung sowie nach der Ammoniakstrippung..... | 141 |
| Abb. 6.10: Gelöste Schwermetallkonzentrationen vor und nach der Nährstofffällung sowie nach der Ammoniakstrippung | 141 |
| Abb. 6.11: Prozentuale, gelöste Nährstoff- und Metallkonzentrationen im Ablauf der einzelnen Stufen der Seaborne-Anlage während der Intensivmessphase. | 143 |
| Abb. 6.12: Prozentuale, gelöste Schwermetallkonzentrationen im Ablauf der einzelnen Stufen der Seaborne-Anlage während der Intensivmessphase | 143 |
| Abb. 6.13: Bilanzierung der Nährstoffe, Metalle und des organischen Kohlenstoffs ... | 145 |
| Abb. 6.14: Bilanzierung der Schwermetalle | 146 |
| Abb. 7.1: Fließschema der Beispielkläranlage | 149 |
| Abb. 7.2: Bei den Wirtschaftlichkeitsanalysen untersuchte Szenarien | 150 |
| Abb. 7.3: Fließbild der untersuchten Verfahrenskombination in Szenario 1a | 152 |
| Abb. 7.4: Fließbild der untersuchten Verfahrenskombination in Szenario 1b | 158 |
| Abb. 7.5: Fließbild der untersuchten Verfahrenskombination in Szenario 1c | 161 |
| Abb. 7.6: Fließbild der untersuchten Verfahrenskombination in Szenario 1d | 163 |
| Abb. 7.7: Fließbild der untersuchten Verfahrenskombination in Szenario 2 | 164 |
| Abb. 7.8: Fließbild der untersuchten Verfahrenskombination in Szenario 3 | 170 |

11 Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| Tab. 2.1: Preise (Jahresmittelwerte) für vermarktbare Rohphosphat auf dem US-Markt (Produktion aus Phosphatgestein, Preise am Produktionsort) [109] [110]..... | 5 |
| Tab. 2.2: Typische Phosphor- und Metallgehalte von Schlämmen und Fällprodukten in den Niederlanden im Vergleich zu den Anforderungen des <i>Thermphos-Verfahrens</i> [48] | 30 |
| Tab. 2.3: Verfahren zur Nährstoffrückgewinnung aus der Feststoffphase | 35 |
| Tab. 2.4: Verfahren zur Nährstoffrückgewinnung aus der Flüssigphase..... | 37 |
| Tab. 4.1: Phosphor, Stickstoff, Calcium- und Magnesiumkonzentrationen unterschiedlicher Prozessströme der Seaborne-Anlage..... | 54 |
| Tab. 4.2: Inhaltsstoffe des Fällprodukts der Seaborne-Anlage | 58 |
| Tab. 4.3: Gegenüberstellung der Grenzwerte der Düngemittelverordnung und der Schwermetallgehalte des Fällprodukts der Seaborne-Anlage sowie zweier anderer Fällprodukte..... | 60 |
| Tab. 5.1: Rücklösung des Phosphors aus Faulschlämmen durch Ansäuerung mittels Schwefelsäure | 63 |
| Tab. 5.2: Rücklöseraten ausgewählter Schwermetalle aus unterschiedlichen Faulschlämmen bei pH 3 | 69 |
| Tab. 5.3: Rücklöseraten ausgewählter Schwermetalle unterschiedlicher Faulschlämme jeweils nach Ansäuerung und Wasserstoffperoxidzugabe | 73 |
| Tab. 5.4: Prozentuale Phosphorrücklösung unterschiedlicher Faulschlämme jeweils nach Ansäuerung mittels Schwefelsäure- und Wasserstoffperoxidzugabe... | 73 |
| Tab. 5.5: Jeweils bei unterschiedlichen pH-Werten nach Ansäuerung bzw. Wasserstoffperoxidzugabe ermittelte, gelöste $\text{PO}_4\text{-P-}$, Eisen(III)- und Gesamteisenkonzentrationen | 74 |
| Tab. 5.6: Während der Ansäuerungsversuche durch Wasserstoffperoxiddosierung gefällte Mengen Phosphat- bzw. Eisenionen | 75 |
| Tab. 5.7: Gegenüberstellung der verwendeten Schlämme | 84 |
| Tab. 5.8: Eingangsparameter des Überschussschlamms für die Untersuchungen mit Saccharose als Substrat für eisenreduzierende Bakterien | 86 |
| Tab. 5.9: Eingangsparameter des Überschussschlamms für die Untersuchung des Ethanol als Substrat..... | 90 |

| | |
|---|-----|
| Tab. 5.10: Eingangsparameter des Überschussschlamm für die Untersuchungen mit Essigsäure als Substrat für eisenreduzierende Bakterien..... | 94 |
| Tab. 5.11: Eingangsparameter des Überschuss- bzw. Primärschlamm für die Untersuchungen mit Primärschlamm als Substrat für eisenreduzierende Bakterien..... | 98 |
| Tab. 5.12: Eingangsparameter des Überschussschlamm für die Untersuchungen der Phosphor- bzw. Eisenrücklösung aus Schlämmen ohne Bio-P-Anteil..... | 100 |
| Tab. 5.13: Eingesetzte Substratzusammensetzungen für die Untersuchungen zur Thermodruckhydrolyse | 109 |
| Tab. 5.14: Zusammensetzung des künstlich hergestellten Meerwassers (für 1 Liter).. | 116 |
| Tab. 5.15: Ausgewählte Dosierungsmengen an Fällmitteln für die Fällungsversuche mit Zentratwasser (jeweils für zwei Versuchsreihen bei pH 8,41 und pH 9,5) .. | 117 |
| Tab. 5.16: Eingangsparameter der Versuche zur MAP-Fällung mittels Meerwasser bzw. Magnesiumoxid | 117 |
| Tab. 5.17: Stöchiometrische Verhältnisse von Magnesium zu Phosphor bei den Fällungsversuchen aus Zentratwasser | 120 |
| Tab. 5.18: Analyseergebnisse des Zentratwassers aus der KA Oldenburg | 124 |
| Tab. 6.1: Gelöste und Gesamtkonzentrationen an Nährstoffen, Metallen und organischen Kohlenstoffverbindungen im verwendeten Faulschlamm | 136 |
| Tab. 6.2: Gelöste und Gesamtkonzentrationen an Schwermetallen im verwendeten Faulschlamm..... | 136 |
| Tab. 6.3: Phosphatkonzentrationen und pH-Werte vor bzw. nach der Eisenfixierung | 138 |
| Tab. 6.4: Inhaltsstoffe des erzeugten Fällmittels | 142 |
| Tab. 7.1: Abschreibungszeiträume und Zinssätze für die Kostenanalysen | 148 |
| Tab. 7.2: Verwendete Chemikalienpreise für die Kalkulation der Betriebsmittelkosten | 148 |
| Tab. 7.3: Energie- bzw. Personalkosten..... | 148 |
| Tab. 7.4: Mengen- und Frachtenangaben in unterschiedlichen Stoffströmen der Beispielkläranlage..... | 150 |
| Tab. 7.5: Investitionskosten für Szenario 1a | 153 |
| Tab. 7.6: Jahreskosten für Szenario 1a | 155 |
| Tab. 7.7: Zusammenstellung der Ersparnisse..... | 157 |

| | |
|---|-----|
| Tab. 7.8: Produktionskosten für Szenario 1a | 158 |
| Tab. 7.9: Jahreskosten und Ersparnisse für Szenario 1b | 160 |
| Tab. 7.10: Produktionskosten für Szenario 1b | 160 |
| Tab. 7.11: Jahreskosten und Ersparnisse für Szenario 1c | 162 |
| Tab. 7.12: Produktionskosten für Szenario 1c | 162 |
| Tab. 7.13: Investitionskosten für Szenario 2 | 166 |
| Tab. 7.14: Jahreskosten für Szenario 2 | 167 |
| Tab. 7.15: Ersparnisse für Szenario 2 | 168 |
| Tab. 7.16: Produktionskosten für Szenario 2 | 168 |
| Tab. 7.17: Investitionskosten für Szenario 3 | 171 |
| Tab. 7.18: Jahreskosten für Szenario 3 | 172 |
| Tab. 7.19: Ersparnisse für Szenario 3 | 173 |
| Tab. 7.20: Produktionskosten für Szenario 3 | 173 |
| Tab. 7.21: Zusammenfassende Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen ... | 174 |
| Tab. 7.22: Veränderung der Produktionskosten in Abhängigkeit der eingesetzten phosphor- und stickstoffspezifischen Reinigungskosten..... | 177 |

Veröffentlichungen

des Instituts für Stadtbauwesen, Abt. Siedlungswasserwirtschaft, TU Braunschweig

| | | |
|----------|---|-----------|
| Heft 1* | R. Kayser Ermittlung der Sauerstoffzufuhr von Abwasserbelüftern unter Betriebsbedingungen (1967) | |
| Heft 2 | E. Zingler Die Filtration von Abwasserschlämmen – Grundlagen und Modellversuche (1969) | 13,- Euro |
| Heft 6* | E. Zingler Die Filtration von Abwasserschlämmen II – Die Übertragbarkeit von Laboratoriumsergebnissen auf den technischen Betrieb (1970) | |
| Heft 15 | J. Knoch Untersuchung und biologische Reinigung von Sickerwasser aus Mülldeponien (1974) | 13,- Euro |
| Heft 19* | FESTSCHRIFT FÜR HEINRICH HABEKOST | |
| | Teil 2: Siedlungswasserwirtschaft (1976) | |
| Heft 21* | R. Stegmann Auswertung und Prognose von Gewässergütedaten, dargestellt am Beispiel von Meßwerten der Oker und ihrer Nebenflüsse (1976) | 13,- Euro |
| Heft 23 | K. Korn Metallgehalte im Sickerwasser von Mülldeponien Ergebnisse von zweijährigen Untersuchungen an 14 Deponien (1977) | 13,- Euro |
| Heft 25* | D. Bahrs Konditionieren von Abwasserschlämmen durch Gefrieren (1978) | 13,- Euro |
| Heft 26* | H.-J. Ehrig Beitrag zum quantitativen und qualitativen Wasserhaushalt von Mülldeponien (1978) zweite erweiterte Auflage (1980) | |
| Heft 27* | R. Stegmann Reinigung und Verregnen von Müllsickerwasser unter Betriebsbedingungen - dargestellt am Beispiel der Deponie Venneberg/Lingen (1979) | |
| Heft 28* | W. Walther Beitrag zur Gewässerbelastung durch rein ackerbaulich genutzte Gebiete mit Lössböden (1979) | |
| Heft 29* | ASPEKTE DES STADTBAUWESENS zum 70. Geburtstag von Heinrich Habekost | |
| | Teil B: Siedlungswasserwirtschaft | |
| Heft 33 | Gas- und Wasserhaushalt von Mülldeponien INTERNATIONALE FACHTAGUNG (29.09.-01.10.1982) in Braunschweig | 20,- Euro |
| Heft 34* | Anthropogene Einflüsse auf die Grundwasserbeschaffenheit in Niedersachsen, Fallstudien 1982 TAGUNG (14.-15. Oktober 1982) in Braunschweig | |
| Heft 35* | G. Ermel Stickstoffentfernung in einstufigen Belebungsanlagen – Steuerung der Denitrifikation (1983) | |
| Heft 38 | Ablagerung umweltbelastender Stoffe | 20,- Euro |
| | Fachseminar 06.-07. Februar 1985 in Braunschweig | |
| Heft 39* | Sickerwasser aus Mülldeponien – Einflüsse und Behandlung – | |
| | Fachtagung 21.-22. März 1985 in Braunschweig | |
| Heft 40 | W. Walther, B. Scheffer und B. Teichgräber Ergebnisse langjähriger Lysimeter-, Drän- und Saugkerzen-Versuche zur Stickstoffauswaschung bei landbaulich genutzten Böden und Bedeutung für die Belastung des Grundwassers (1985) | 15,- Euro |
| Heft 41 | H.-J. Ehrig Weitergehende Reinigung von Sickerwässern aus Abfalldeponien (1987) | 20,- Euro |
| Heft 42* | Biologische Stickstoff- und Phosphorelimination in Abwasserreinigungsanlagen Weiterbildungsseminar 26.-27. März 1987 in Braunschweig | 20,- Euro |

Nach Abtrennung der Abt. Siedlungswasserwirtschaft vom Institut für Stadtbauwesen wird die Reihe ab Heft 43 weitergeführt als:

Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig.

| | | |
|-----------|---|-----------|
| Heft 43 | Rashed M. Y. Al-Sa'ed Untersuchungen zur Nitrifikation von Abwässern mit hohen Ammoniumgehalten in Belebungsanlagen | 20,- Euro |
| | INVESTIGATIONS ON NITRIFICATION PROCESS OF AMMONIUM-RICH WASTEWATER IN SINGLE STAGE ACTIVATED SLUDGE SYSTEMS Braunschweig (1987) | |
| Heft 44* | Artur Mennerich Beitrag zur anaerob-aeroben Behandlung von Sickerwässern aus Hausmülldeponien (1988) | |
| Heft 45* | Burkhard Teichgräber Zur Nitrifikation von Abwässern mit geringer Säurekapazität (1988) | |
| Heft 46 | Reiner Boll Zur erhöhten biologischen Phosphorentfernung mit dem Belebungsverfahren (1988) | 20,- Euro |
| Heft 47 | R. Kayser, Ch. Wolffson (Herausgeber) Kläranlagen zur Stickstoff- und Phosphorelimination Weiterbildungsseminar 16.-17. März 1989 | 20,- Euro |
| Heft 48* | W. Walther (Herausgeber) Grundwasserbeschaffenheit in Niedersachsen – Diffuser Nitratreintrag, Fallstudien Weiterbildungsseminar, 21.-22. Februar 1990 | |
| Heft 49 | Henning Albers Zur biologischen Reinigung von Sickerwasser aus Sonderabfalldeponien (1991) | 20,- Euro |
| Heft 50 | Rolf Kayser (Herausgeber) Vergleich verschiedener Bemessungsansätze zur Stickstoffelimination und Garantien für Belüftungseinrichtungen Fachtagung 09.-10. September 1991 | 20,- Euro |
| Heft 50 E | Rolf Kayser (Editor) Workshop Nitrogen Removal and Aeration Guarantees, September 9 and 10, 1991 (Englische Originalbeiträge) | 15,- Euro |
| Heft 51 | Heribert Dernbach Nutzung von Deponiegas mit hohem HKW-Gehalt und Möglichkeiten der Behandlung (1991) | 20,- Euro |
| Heft 52 | Christian Wolffson Denitrifikation von speziellen Abwässern mit externen Kohlenstoffquellen (1992) | 20,- Euro |
| Heft 53 | Michael Werner Deponiegas zur Denitrifikation von Sickerwasser aus Mülldeponien (1993) | 20,- Euro |
| Heft 54 | Klaus Kruse Langfristiges Emissionsverhalten von Siedlungsabfalldeponien (1994) | 20,- Euro |
| Heft 55 | Joseph Hölscher Stickstoffbilanz für ein durch Kiesgewinnung gestörtes Grundwasser in einem Wassereinzugsgebiet (1994) | 20,- Euro |
| Heft 56 | Gösta Ladiges Expertensysteme für Kläranlagen unter besonderer Berücksichtigung der Stickstoffelimination in einstufigen Belebungsanlagen (1994) | 20,- Euro |
| Heft 57 | Thomas Teichfischer Der Einfluß schwankender Abwasserzusammensetzungen auf die vermehrte biologische Phosphatelimination und Möglichkeiten zur Prozessstabilisierung (1994) | 20,- Euro |
| Heft 58 | Hartmut Wicht N ₂ O-Emissionen durch den Betrieb biologischer Kläranlagen (1996) | 20,- Euro |
| Heft 59 | Thomas Nellenschulte Modell zur Charakterisierung des Entwässerungsergebnisses von Klärschlämmen (1996) | 20,- Euro |
| Heft 60 | Bernd Zacharias Biologische Stickstoffelimination hemmstoffbelasteter Abwässer am Beispiel eines Eisenhüttenwerks (1996) | 20,- Euro |
| Heft 61 | J. Müller, N. Dichtl, J. Schwedes (Herausgeber) Klärschlammintegration – Forschung und Anwendung Fachtagung 10./11. März 1998 | 20,- Euro |
| Heft 62 | Liendel Chang Auslegung von einstufigen Belebungsanlagen zur Stickstoffelimination bei Sickerwässern aus Siedlungsabfalldeponien (1998) | 20,- Euro |
| Heft 63 | Martin Steensen Chemische Oxidation und biologische Nachreinigung zur weitergehenden Sickerwasserbehandlung (1998) | 20,- Euro |

| | | |
|---------|--|-----------|
| Heft 64 | Thomas Dockhorn CSB-Elimination in Abhängigkeit vom Typ des Belebungsbeckens (1999) | 20,- Euro |
| Heft 65 | Franziska Gromadecki Anwendungsorientierte Betriebsoptimierung von Sickerwasserreinigungsanlagen (2000) | 20,- Euro |
| Heft 66 | Julia Kopp Wasseranteile in Klärschlammuspensionen – Messmethode und Praxisrelevanz – (2001) | 20,- Euro |
| Heft 67 | Lars Keudel Bestimmung des Absetzverhaltens von belebtem Schlamm zur Bemessung von Kläranlagen nach dem Sequencing Batch Reactor (SBR)-Verfahren (2002) | 20,- Euro |
| Heft 68 | Markus Engelhart Anaerober Abbau mechanisch desintegrierten Überschussschlammes (2002) | 20,- Euro |
| Heft 69 | Rolf Kloss Vergleich von Verfahren und Reaktoren zur anaeroben Behandlung von Substraten mit hohem Anteil an groben suspendierten Feststoffen (2002) | 20,- Euro |
| Heft 70 | Anke Winter Desintegrationsverfahren zur Intensivierung der Schlammfäulung – Großtechnische Vergleiche – (2003) | 20,- Euro |
| Heft 71 | Matthias Wittenberg Stoffstromanalyse und Bewertung von Umweltschutzmaßnahmen am Beispiel der Abwasserwirtschaft eines Automobilwerks (2003) | 20,- Euro |
| Heft 72 | Uwe Moshage Rheologie kommunaler Klärschlämme - Messmethoden und Praxisrelevanz- (2004) | 20,- Euro |
| Heft 73 | Rayko Jordan Vegetative Behandlung anaerob stabiler Klärschlämme (2005) | 20,- Euro |
| Heft 74 | Thomas Dockhorn Stoffstrommanagement und Ressourcenökonomie in der kommunalen Abwasserwirtschaft (2007) | 20,- Euro |
| Heft 75 | Samir Naser Hag Ibrahim Structure, Function and Formation of Anaerobic Granular Sludge (2008) | 20,- Euro |
| Heft 76 | Stefanie Wolter Untersuchungen zur Substratabhängigkeit des heterotrophen Ertragskoeffizienten (2009) | 20,- Euro |
| Heft 77 | 2. Internationales Symposium Abwasserrecycling 04. - 06.11.2009 "Abwasserrecycling – Chancen und Risiken" Tagungsband | 20,- Euro |
| Heft 78 | Kai Klinksieg Charakterisierung des Absetzverhaltens von kommunalen Klärschlämmen mit Hilfe rheologischer Messungen (2010) | 20,- Euro |
| Heft 79 | Lars Günther Großtechnische Nährstoffrückgewinnung und Schadstoffausschleusung aus kommunalen Klärschlämmen (2011) | 20,- Euro |
| Heft 80 | Mohamed Rabie Mohamed Ghazy Sustainable Sewage Sludge Management in Egypt Based on Life Cycle Assessment (2011) | 20,- Euro |
| Heft 81 | 3. Internationales Symposium Abwasserrecycling 21. - 22.11.2011 "Re-Water Braunschweig" Tagungsband | 20,- Euro |
| Heft 82 | Katrin Bauerfeld Einfluss klimatischer Randbedingungen auf die Klärschlammbehandlung (2012) | 20,- Euro |
| Heft 83 | Timur Esemien Untersuchungen zur technischen und wirtschaftlichen Optimierung der Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlamm (2012) | 20,- Euro |

*) vergriffen

**Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft
der Technischen Universität Braunschweig**

Heft 83

**Herausgeber:
Gesellschaft zur Förderung des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft
an der Technischen Universität Braunschweig e.V.**

This work is licensed under a CC-BY 4.0 International License.